



**ERI TÜÜPI LIGNIINIDEL PÕHINEVATE AEROGEELIDE
VALMISTAMINE JA ISELOOMUSTAMINE**

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Kristin Düüna

Juhendaja: Piia Jõul, Tallinna Tehnikaülikool, Keemia ja biotehnoloogia instituut, teadur

Õppekava: Rakenduskeemia, toidu- ja geenitehnoloogia

Tallinn 2022



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF AEROGELS BASED ON DIFFERENT TYPES OF LIGNIN

Bachelor thesis

Student: Kristin Düüna

Supervisor: Piia Jõul, Tallinn University of Technology,
Department of Chemistry and Biotechnology, researcher
Study program: Applied Chemistry, Food and Gene Technology

Tallinn 2022

Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kristin Düüna

[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Piia Jõul

[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees:

[allkiri ja kuupäev]

Sisukord

Lühendite loetelu	5
Sissejuhatus.....	6
1. Kirjanduse ülevaade	7
1.1 Ligniin	7
1.2 Aerogeelid	8
1.2.1 Ligniin-5-metüürresortsinool-formaldehyd aerogeelid	9
1.2.2 Superkriitilise fluidumi ekstraktsioon.....	10
1.3 Aerogeelide iseloomustamine	12
1.3.1 Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs	12
1.3.2 Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüs	14
2. Töö eesmärgid.....	15
3. Eksperimentaalne osa	16
3.1 Kasutatud aparatuur	16
3.2 Kasutatud ained ja materjalid	16
3.3 Ligniin-5-metüürresortsinool-formaldehyd aerogeelide valmistamine.....	16
3.4 Ligniin-5-metüürresortsinool-formaldehyd aerogeelide iseloomustamine.....	17
4. Tulemused ja arutelu.....	18
4.1 Metoodika väljatöötamine ligniin-aerogeelide valmistamiseks	18
4.2 Ligniin-5-metüürresortsinool-formaldehyd aerogeelide iseloomustused	18
4.2.1 Aerogeelide valmistamine.....	18
4.2.2 Geelistumine, ruumala muutus kuivatamisel, tihedus	19
4.2.3 Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüsi tulemused	21
4.2.4 Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüsi tulemused	23
4.2.5 Võrdlus eelnevate sarnaste uuringutega	25
Kokkuvõte.....	26
Abstract	27
Tänavauldused	28
Annotatsioon.....	29
Kasutatud kirjandus.....	30

Lühendite loetelu

5-MR	5-metüülresortsinool
FA	formaldehyd
G	koniferüülalkohol
H	<i>p</i> -kumarüülalkohol
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
R	resortsinool
S	sinapüülalkohol
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop
SFE	superkriitilise fluidumi ekstraktsioon

Sissejuhatus

Ligniin on üks loodusnes enim levinumaid polümeere, olles lisaks tselluloosile ja hemitselluloosile üheks peamiseks lignotselluloosse biomassi komponendiks [1]. Moodustunud on ta peamiselt kolmest fenüülpropanoidsest alkoholist [2], aga omab keerulist ja varieeruvat fenoolestit koostist, mistõttu on ligniin vörreledes teiste biomassi komponentidega tööstuses vähe kasutusel. Peamiselt tuntakse ligniini kui tselluloositehase kõrvalprodukti, mis enamasti pöletatakse energia saamiseks [3]. Seetõttu otsitakse ligniinile rakendusalasid ning üheks võimaluseks on tänu tema sobivale struktuurile kasutada teda aerogeelide valmistamiseks [4].

Aerogeelid on madala tiheduse, suure poorsuse ning suure eripinnaga tahked materjalid [5]. Oma omaduste tõttu on nad halvad soojusjuhid, mistõttu leiavad kasutust näiteks isolatsioonimaterjalidena [6]. Aerogeele saab valmistada väga erinevatest algmaterjalidest, nii anorganilistest kui orgaanilistest [7]. Ühed enim uuritud orgaanilised aerogeelid on resortsinool-formaldehyd geelid, mis valmistati esimest korda 1980ndate aastate lõpus [8]. Aerogeelide valmistamine hõlmab ainete kokkusegamist, polümerisatsioonireaktsiooni toimumist, solvendi vahetust ja superkriitilist kuivatamist [7]. Kuna ligniini monomeerid omavad sarnast struktuuri ning vabu asendeid aromaatses tuumas, on valmistatavates aerogeelides võimalik osaliselt resortsinool ligniini vastu välja vahetada [9].

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on valmistada eri tüüpi (haab, odra põhk, mänd) *organosolv* ligniinidest aerogeele, võttes aluseks 5-metüürortsinool-formaldehyd aerogeelid, ning urida, kui suur osa resortsinoolist on võimalik ligniini vastu välja vahetada. Seejärel iseloomustada ja vörrelda valminud aerogeelide geelistumise aega, ruumala muutust kuivatamisel ning tihedust. Lisaks viia läbi lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni ning skaneeriva elektronmikroskoobi analüüs iseloomustamaks aerogeelide eripinda ja poorsust. Töös lähtutakse hüpoteesidest, et 5-metüürortsinooli ei ole võimalik aerogeelides ligniini vastu täielikult välja vahetada ning okaspuu ja rohttaime ligniinidest peaksid valmima paremate omadustega aerogeelid kui lehtpuu omadest.

Töö algab teoreetilise osaga, kus antakse ülevaade ligniinist, aerogeelidest, superkriitilisest kuivatamisest ning aerogeelide iseloomustamiseks kasutatud analüüsimeetoditest. Sellele järgneb eesmärkide püstitus ning eksperimentaalne osa, kus kirjeldatakse ligniinist aerogeelide valmistamise protsessi. Tulemuste ja arutelu osas vörreldakse erinevatest ligniinidest valmistatud aerogeele nii omavahel kui ka ilma ligniinita aerogeeliga. Viimaks vörreldakse saadud tulemusi eelnevalt sooritatud sarnaste uurimustega kirjandusest.

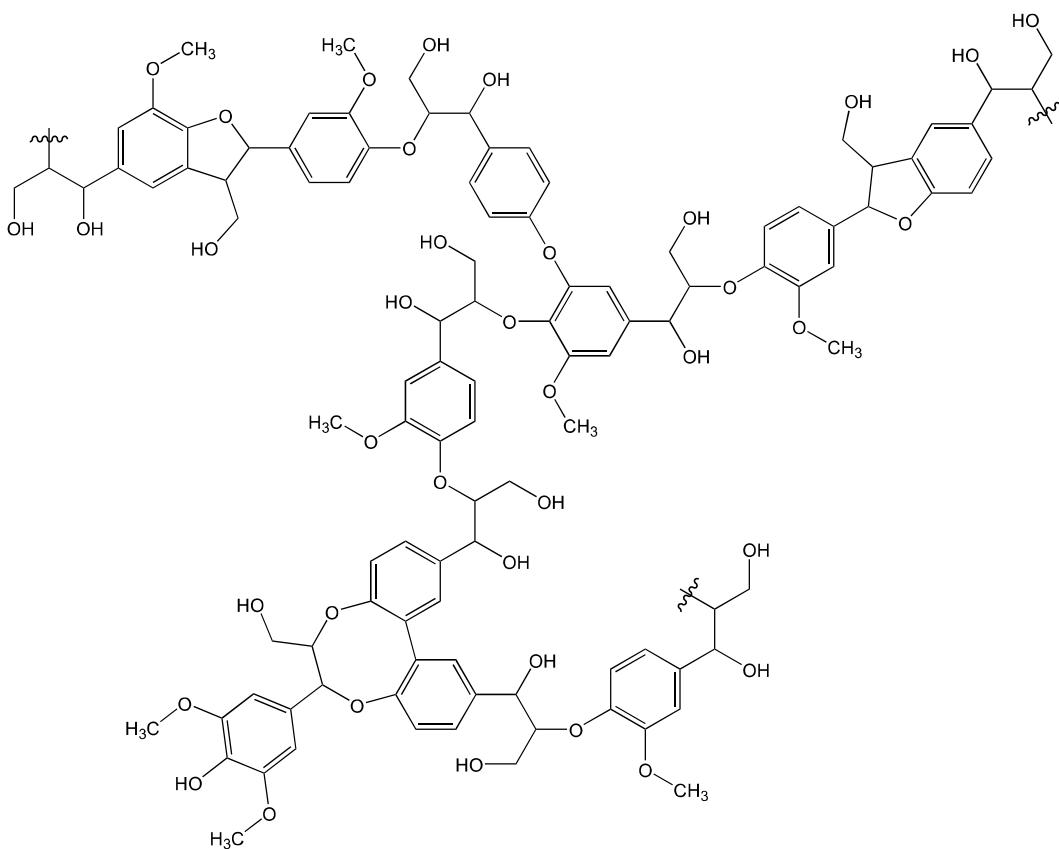
Eelnevalt on ligniinist edukalt aerogeele valmistatud [4], [10], kus tegu oli kraft- ning ensümaatiliselt eraldatud ligniinidega. Ligniini struktuur sõltub suuresti aga tema eraldamise meetodist ning *organosolv* ligniinidest aerogeelide valmistamise kohta eelnevaid uuringuid väga ei leidu. Lisaks keskendub käesolev töö ka erinevatest algmaterjalidest pärit ligniinidest aerogeelide võrdlemisele.

Käesoleva töö kõige olulisemate tulemustena õnnestus haava, odra põhu ja männipuu ligniinist aerogeele valmistada ning 5-metüürortsinooli sai välja vahetada kuni 85%.

1. Kirjanduse ülevaade

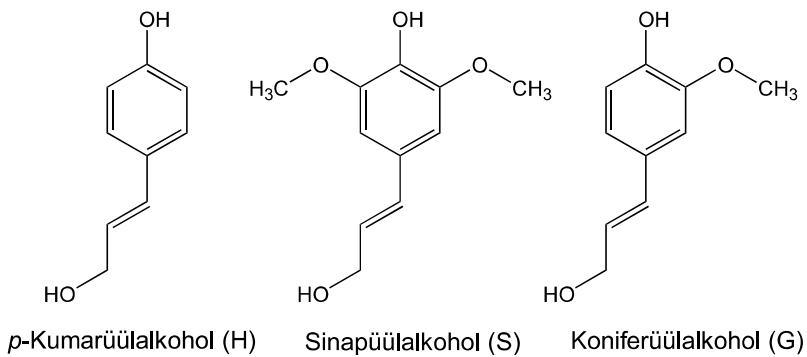
1.1 Ligniin

Taimne biomass lignotselluloos koosneb põhiliselt kolmest polümeerist: kuivmassi moodustab 40-50% ulatuses tselluloos, 20-30% on hemitselluloosi ning 10-25% ligniini [1]. Tselluloos on lineaarne glükoosi monomeeridel põhinev biopolümeer, hemitselluloos aga hargnenud ning moodustunud polüsahhariididest nagu näiteks ksülaan, glükuronoksülaan ja glükomannaan. Ligniin on kompleksse struktuuriga hargnenud fenoolne polümeer [11], mille võimalik struktuur on toodud joonisel 1.



Joonis 1. Ligniini võimalik struktuur [12].

Ligniin koosneb peamiselt kolmest ühikust: *p*-hüdroksüfenüül, guaiatsüül, süringüül, mis on saadud vastavatest fenüülpropanoidsetest monomeeridest: *p*-kumarüül- (H), koniferüül- (G) ja sinapüülalkohol (S) [2]. Ligniini monomeere on kujutatud joonisel 2. Rohkete funktsionaalgruppide tõttu on monomeeridel palju erinevalt võimalusi sidemete loomiseks, mistõttu nii ligniini struktuur kui ka protsentuaalne sisaldus varieerub nii liikide, isendite kui ka sama puu erinevate osade vahel. Lisaks on see mõjutatud ka keskkonnast ning arenguetappidest [13]. Nii on näiteks rohttaimedel biomassis ligniini 15-25% ning see sisaldb kõiki monomeere, lehtpuu omas 20-25% ning see koosneb G ja S ühikutest, okaspuus on ligniini aga 25-35% ning see sisaldb peamiselt vaid G ning vähesel määral ka H ühikuid [14], [15].



Joonis 2. Ligniini monomeerid.

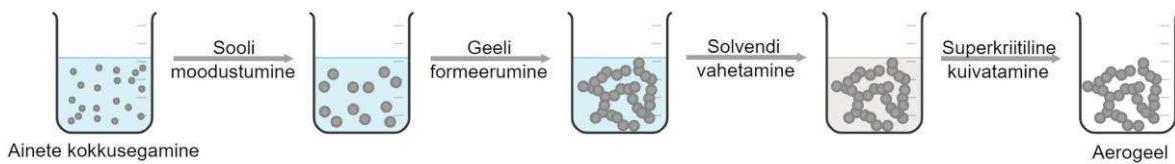
Ligniin on tselluloosi järel teine enim levinud biopolümeer, taimedes on tema põhiülesandeks lisaks rakuseina tugevdamisele aidata kaasa vee liikumisele, moodustades tõkke vee aurustumisele ning suunates vett taime kriitilistesse piirkondadesse [16]. Tööstuses on ligniin tema keeruka struktuuri tõttu võrreldes teiste biomassi komponentidega vähe kasutusel, traditsiooniliselt peetakse ligniini paber- ja tselluloositööstuse madala väärtsusega kõrvallaaduseks, millega enamus põletatakse energia saamiseks [3].

Ligniini lagundamiseks ja eraldamiseks taimest biomassist on välja töötatud mitmeid erinevaid füüsikalisi ja keemilisi meetodeid. Nendest tuntuim on kraft- ehk sulfaattehnoloogia, mille abil saadakse umbes 85% kogu ligniini tööstuslikust toodangust. Meetod põhineb biomassi kuumutamisel vesilahuses naatriumhüdroksiidi ja naatriumsulfati juuresolekul, kus ligniini makromolekulid lõhustatakse fragmentideks, molekulmass väheneb ning ligniin on lahustuv aluselistes lahustes [17]. Selliselt saadud ligniin on aga rikas sulfuneeritud hüdroksüürühmade poolest. Kõrgema puhtusastmega ligniini saamiseks kasutatakse näiteks *organosolv* protsessi, kus ligniin eraldatakse biomassist orgaaniliste solventidega ning sadestatakse veega välja, misjärel destilleeritakse ehk eemaldatakse vesi. Saadud produkt on väälivaba ja rikas funktsionaalsuse poolest. Enamasti lahustuvad *organosolv* ligniinid aluselistes ja polaarsetes lahustites, ent on lahustumatud happenistes vesilahustes [18].

1.2 Aerogeelid

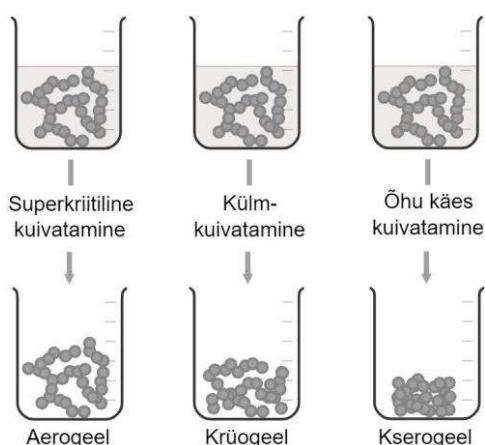
Aerogeelid on väga poorsed, madala tihedusega ja suure eripinnaga tahked ained, mis võivad olla valmistatud väga erinevatest algmaterjalidest, anorgaanilistest ja orgaanilistest, nagu näiteks metallioksiidid, räni, biopolümeerid, süsinik [5], [7]. Oma omaduste tõttu omavad aerogeelid madalat soojusjuhtivust ning on seetõttu head isolatsionimaterjalid, lisaks kasutatakse neid näiteks filtritena, sorbentidena proovide ettevalmistamisel, katalüsaatoritena ja sensoritena [6].

Aerogeelid on valmistatud tavaliselt sool-geel polümerisatsioniprotsessil vesilahuses, mille etappe on kujutatud joonisel 3. Süntees algab ainete kakkusegamisega, misjärel tekib esmalt kolloidlahus ehk sool, kus osakeste mõõtmed on vahemikus 1 nm kuni 1 µm. Osakeste edasisel kasvamisel ja omavahelisel liitumisel moodustub kolmemõõtmeline võrgustik ehk geel. Sellele järgneb kuivatamise ettevalmistamiseks solvendi vahetus geelis ning aerogeel valmib pärast superkriitilist kuivatamist, mis takistab geeli struktuuri kokkuvajumist [7], [19].



Joonis 3. Aerogeelide üldine valmistamise protsess.

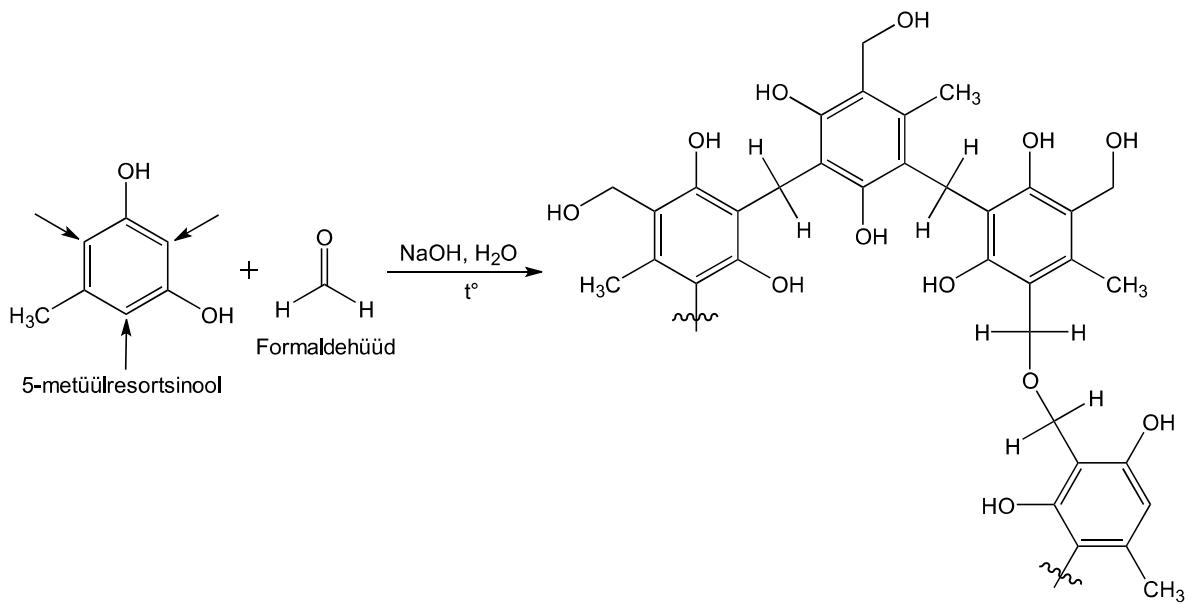
Superkriitiline kuivatamine on aga üsnagi kallis protsess, mistõttu on kasutusel ka muud kuivatusmeetodid. Nii valmivad külmkuivatuse käigus krüogeelid ning solvendi aurustumise tulemusena õhu käes saadakse kserogeelid. Geeli kokkutömbumine külmkuivatusel on tunduvalt väiksem kui õhu käes kuivatamisel, külmkuivatamist on kasutatud mesopoortsete materjalide valmistamisel [20], ent eripind ja pooride maht jääb siiski alla vastavatele aerogeelidele [21]. Geelide kuivamisel õhu käes vajub geel kokku kapillaarjöudude poolt põhjustatud kavitatsiooni ehk aurumullide tekke tõttu vedelikus [22]. Erinevad märja geeli kuivatusmeetodid on toodud joonisel 4.



Joonis 4. Erinevad kuivatusmeetodid aerogeelide, krüogeelide ja kserogeelide saamiseks.

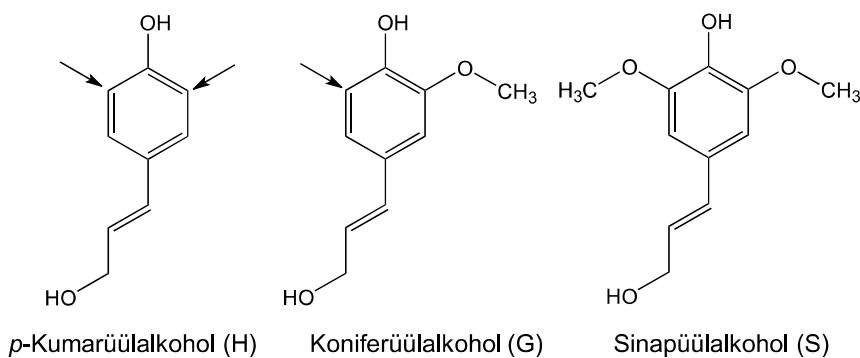
1.2.1 Ligniin-5-metüürresortsinool-formaldehüüd aerogeelid

Orgaanilistest aerogeelidest on ühed enim uuritud esmalt R. W. Pekala töörühma poolt 1980ndate lõpul valmistatud resortsinool-formaldehüüd aerogeelid [8]. Aluselistes tingimustes viib reaktsioon resortsinooli (R) ja formaldehüüdi (FA) vahel liitumis- ja kondensatsiooniproduktide tekkeni, mille käigus pH väheneb ning moodustuvad $-\text{CH}_2\text{OH}$ gruppid, mis hiljem reageerides moodustavad ristseotud polümeerse võrgustiku metüleen ($-\text{CH}_2-$) ja dimetüüleeter ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$) sidemetega. Sarnase struktuuri tõttu on võimalik resortsinooli asemel kasutada ka 5-metüürresortsinooli (5-MR), mis omab samu potentsiaalseid vabu asendeid aromaatses tuumas 2., 4. ja 6. positsioonis polümerisatsioonireaktsiooni toimumiseks ning on tänu metüülasendusele ka suurema reaktiivsusega [23]. Polümerisatsioonireaktsioon 5-MR ja FA vahel on toodud joonisel 5.



Joonis 5. Polümerisatsioonireaktsioon 5-metüürresortsinooli ja formaldehyüdi vahel aluselistes tingimustes.

Resortsinoolid on üheks põlevkivistööstuse körvalproduktiks, Eestis on põlevkivi fossiilkütusena suurimaks energiaallikaks [24]. Samas on nende puhul tegu aga üsna kalli toormaterjaliga, mistõttu otsitakse neile alternatiive. Üheks võimaluseks on kasutada naturaalseid ressursse biomassist ning ligniini laia leviku ning sobiva struktuuri töttu on just ligniin üheks võimalikuks kandidaadiks [4]. Ligniini saab kasutada sobiva toormaterjalina aerogeelide valmistamiseks, kuna see omab suurt hulka fenoolseid rühmi, mis omavad sarnaselt resortsinoolile vabu asendeid formaldehyüdi liitumiseks tsükli *ortho*-asendis (joonis 6). Siiski on sellel struktuuri töttu palju väiksem reaktiivsus formaldehyüdiga kui resortsinoolil, mistõttu ei saa resortsinooli siiski täielikult välja vahetada. Ligniini kasutamiseks aerogeelide valmistamisel on see esmalt vaja lagundada väiksemateks ühikuteks [9].



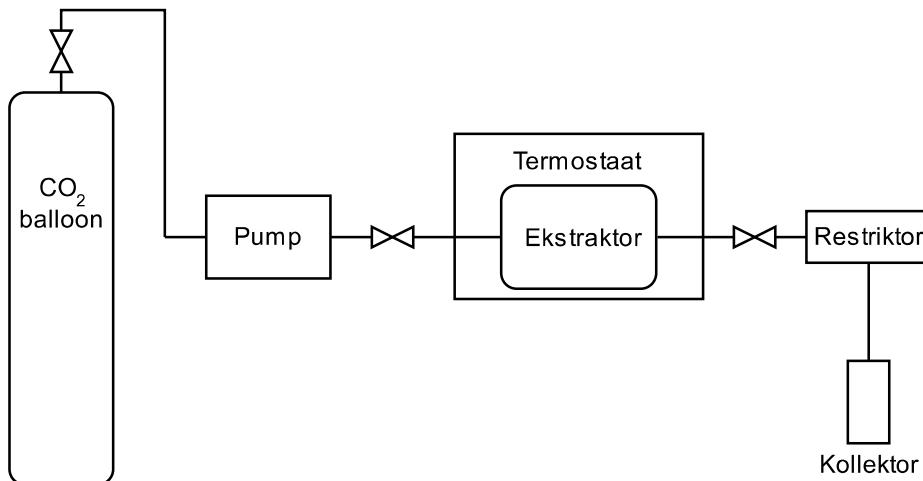
Joonis 6. Ligniini monomeerid ja nende reaktsioonitsentrid.

1.2.2 Superkriitilise fluidumi ekstraktsioon

Ekstraktsiooniks nimetatakse protseduuri, kus ekstrahent viiakse kontakti prooviga, nii et proovi huvipakkuv komponent lahustub selles. Solvent asub superkriitilises olekus, kui aine temperatuuri ja rõhu väärused ületavad kriitilise punkti, millest edasi ei põhjusta temperatuuri ja rõhu muutused superkriitilise solvendi üleminekut vedelasse või gaasilisse faasi. Tekkinud ainel ilmneb mölemaid aggregatolekuid iseloomustavaid omadusi. Nii on tal võime lahustada aineid nagu vedelikul, kuid

samas omab väga väikest viskoossust nagu gaas, mis võimaldab superkriitilises olekus oleval solvendil tungida efektiivsemalt proovi maatriksi osade vahel [25], [26].

Superkriitilise fluidumi ekstraktsiooni (SFE) seade koosneb põhiliselt ekstrahendi allikast, pumbast, ekstraktorist, restriktorist, proovi kogumisnõust ning süsteemi temperatuuri ja röhku kontrollivatest seadmetest [27]. Seadme plokskeem on toodud joonisel 7.

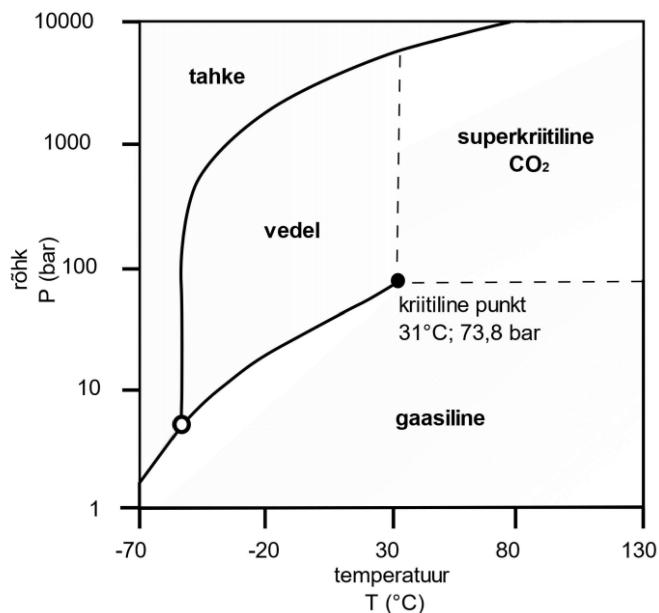


Joonis 7. Superkriitilise fluidumi ekstraktsiooni seadme plokskeem.

Ekstrahendi allikaks on balloon, kust gaas jõuab ekstraktorisse vedelal kujul. Ekstraktoris on temperatuur kõrgem gaasi kriitilisest temperatuurist ning röhk kõrgem kriitilisest rõhust, mistõttu ei saa aine jäada ei vedelasse olekusse ega muutuda ka gaasiks. Pärast ekstraktsiooni väljub ekstaheeruvat ainet sisaldav superkriitiline solvent ekstraktorist ning muutub vedelaks temperatuuri languse töttu. Restriktori läbimisel toimub suur rõhu langus, mille tulemusena muutuvad solvent ning temas lahustunud aine gaasiliseks. Ainet lendumise vältimiseks juhitakse süsteemist väljuv vedelik enne aurustumist mingisse sobivasse lahusesse [26].

Aerogeelide valmistamisel ei ole oluline mitte ekstraheeruv aine, vaid materjal, millest ainet eraldatakse, mistõttu on kasutusel termin superkriitiline kuivatamine. Superkriitiline kuivatamine erinevalt traditsioonilistest kuivatusmeetoditest säilitab märja geeli struktuuri, tagades sarnaste omadustega kuivanud proovi. Kuivatusprotsessi käigus, kui pooridesse tungib superkriitiline fluidum, puudub vahepealne auru-vedelik üleminek ning pindpinevust geeli poorides ei teki, mistõttu ei toimu pooride kokku vajumist solvendi eemaldumisel [27].

Solvendina SFE seadmes on enim kasutusel süsihappegaas, mille tingivad selle madalad superkriitilised parameetrid, ohutus ja odavus [25]. Nimelt saabub CO₂ superkriitiline punkt juba temperatuuril 31°C ning rõhul 73,8 bar (süsihappegaasi faasidiagramm on toodud joonisel 8), mis teeb selle sobivaks ka ekstraheerimaks termiliselt labiilseid ühendeid. Samas on CO₂ kasutusala aga üsnagi limiteeritud, kuna superkriitiline süsihappegaas on suhteliselt mittepolaarne ning lahustab endas eelistatavalta ka mittepolaarseid ühendeid [26]. Lisaks on süsihappegaasi kasutamise takistuseks tema poolt tekitatav õhusaaste. Nimelt on praegune süsihappegaasi kontsentratsioon atmosfääris ajaloo suurimaid ning ennustuste kohaselt kasvab lähijal veelgi, olles osaline kliimamuutustes [28].



Joonis 8. Süsihappegaasi fasidiagramm.

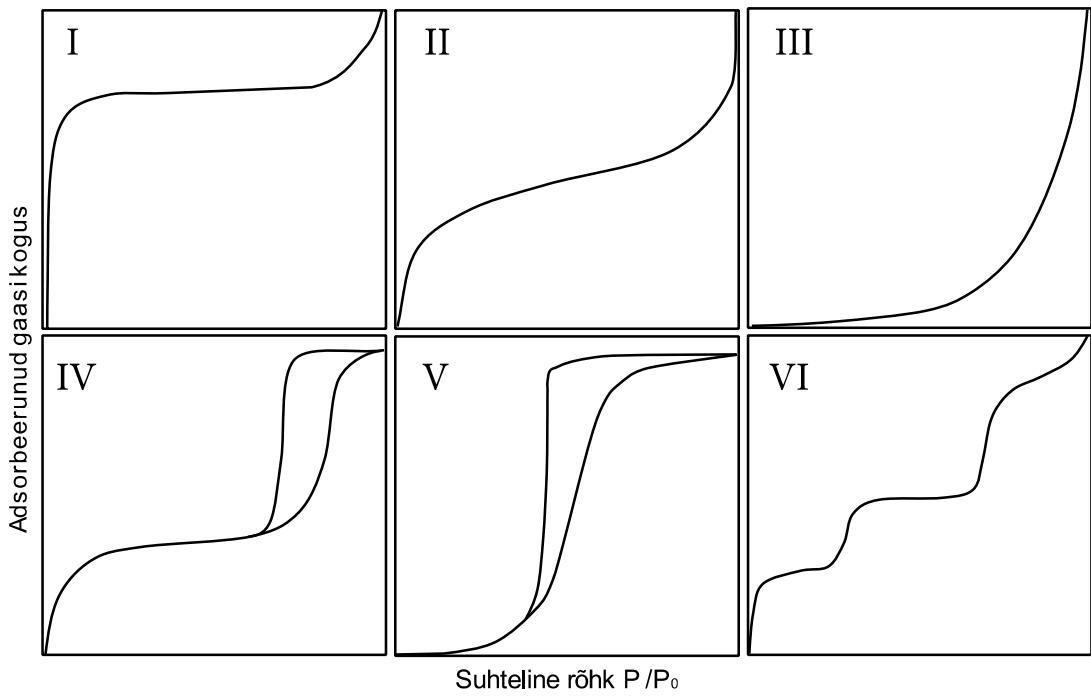
1.3 Aerogeelide iseloomustamine

Valmis aerogeelide omaduste iseloomustamiseks on lisaks mõõtmete võtmisele ja tiheduse arvutamisele võimalik läbi viia mitmeid erinevaid analüüse. Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs tulemused kirjeldavad aerogeelide eripinda, pooride mahtu ning diameetreid. Skaneeriva elektronmikroskoobiga saab iseloomustada aerogeelide pinda ja poorsust.

1.3.1 Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs

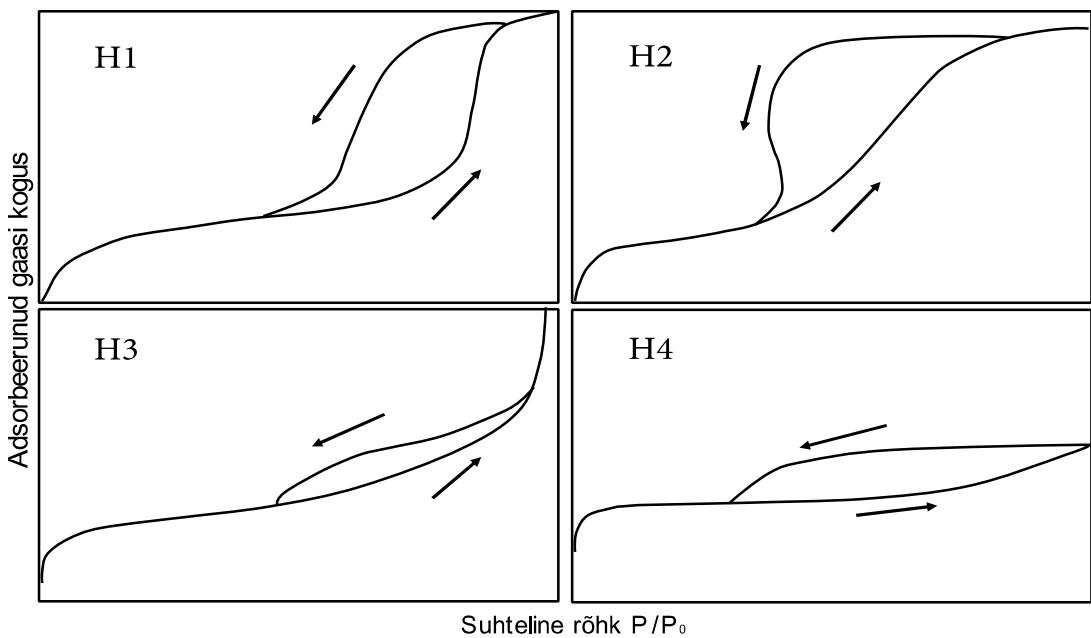
Gaas-adsorptsiooni meetodid on kasutusel tahkete materjalide nagu näiteks adsorbentide, katalüsaatorite, ehitusmaterjalide eripinna ning pooride suuruse mõõtmiseks [29]. Füüsikalise adsorptsiooni puhul kinnituvad gaasimolekulid tahkele pinnale gaasi aururöhust madalamal rõhul. Tekkivad sidemed on nõrgad, mitte kovalentsed ega ioonsed. Mõõtes adsorbeerunud gaasimolekulide kogust erinevate rõhkude juures, hoides samal ajal temperatuuri konstantsena, tavaliselt gaasi keemistemperatuuril või selle lähedal, saadakse adsorptsiooni ning desorptsiooni isotermid [30].

Joonisel 9 on toodud IUPAC-i (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) klassifikatsiooni järgi jaotatud kuus põhilist isotermi tüüpi. Tüüp I kirjeldab mikropoorset materjali, tüüp II mittepoorset või makropoorset, tüüp III puhul interakteeruvad osakesed juba adsorbeerunud osakestega tugevamalt kui adsorbendiga, tüüp IV iseloomustab kõrge adsorptsionienergiaga mesopoorset materjali, tüüp V madala adsorptsionienergiaga mesopoorset ning tüüp VI iseloomustab kihilist materjali [31]. Mikropoorideks nimetatakse poore, mille diameetrid ei ületa 2 nm, mesopooride diameetrid on vahemikus 2-50 nm ning suuremate pooride puhul on tegemist makropooridega [29].



Joonis 9. Adsorptiooni isotermid IUPAC-i klassifikatsiooni järgi [32].

Kui desorptiooni isoterminen on erinev adsorptiooni omast, on tegemist hüstereesiga ning isotermidel esinevad hüstereesisilmused, mis on IUPAC-i järgi jaotatud nelja klassi ning on toodud joonisel 10. H1 on seotud korrapäraste ühtlaste pooridega, mille suurused jääävad kitsasse vahemikku. H2 tüüp iseloomustab materjale, mille poorid on ebakorrapärased, omades nii kitsaid kui ka laiemaid osi, ning võivad olla omavahel seotud. H3 ja H4 tüüpi hüstereesid esinevad materjalidel, mille poorid on pilulaadsed [13], [14].



Joonis 10. Hüstereesisilmuste jaotus IUPAC-i järgi [32].

Gaas-adsorptiooni meetoditest on laialt kasutusel madalatemperatuuriline lämmastiku adsorptiooni analüüs, kus isoterm mõõdetakse lämmastiku keemistemperatuuril (77 K) [31]. Lämmastiku adsorbeerunud maht pinnale sõltub lämmastiku suhtelisest rõhust P/P_0 , kus P on lämmastiku osarõhk ning P_0 lämmastiku küllastunud aururõhk [30].

1.3.2 Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüs

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on kasutusel proovi pinna uurimiseks ning modifitseerimiseks, kus elektronide allika poolt emiteeritud elektronid interakteeruvad prooviga, andes signaali, mis hiljem muudetakse analüüsitavaks informatsiooniks nagu pildid ja graafikud [33].

Analüüsiks kiirendatakse elektrone elektriväljas ning need fokusseeritakse magnetväljas ühte punkti. Seejärel suunatakse elektronide kimpu proovile, kuni kogu uuritav piirkond on läbitud. Proovini jõudnud elektronid hajuvad korduvalt aatomite elektronkihtidel ning pidurduvad interaktsioonikihi piirkonnas, mille paksus sõltub elektronide energiast, proovi aatomnumbrist ning materjali tihedusest. Vastastikmõjus peegelduvad materjalist kõrge energiaga elektronid ning välja lüükse madala energiaga sekundaarelektrone. Peegeldunud elektronide hulk sõltub materjali aatommassist, mida suurem see on, seda rohkem elektrone peegeldatakse, ning neid kasutatakse proovi koostise kindlakstegemisel ning keemiliste elementide jaotuse hindamiseks. Sekundaarsed elektronid tekivad pinnakihist ning nende abil uuritakse pinna topoloogiat. Need tekitavad detektoris valgussähvatuse, mida võimendatakse ning saadud vooluimpulsid moduleeritakse pildi heleduseks. Peegeldunud elektronide režiimil saadud pilt tumedate laikudega näitab suurema elektronmassiga elementide asukohti [34].

Elektronide voo poolt põhjustatud signaalis sisalduvad seega elektronid, kuid lisaks ka röntgenkiirgus, soojus ja valgus. Nende töttu on võimalik vaadelda ja kirjeldada proovi pinna morfoloogiat, struktuurset paiknemist ning keemilist koostist. Pinna modifikatsioonid toimuvad, kui elektronide voog omab piisavat energiat, et pinda lokaalset muuta [33].

Lisaks kasutatakse elektronmikroskoopide juures sageli ka röntgenkiirguse detektorit, mis võimaldab määrama täpselt uuritava proovi keemilist koostist. Elektronmikroskoobi abil saab uurida elektrit juhtivaid materjale, mittejuhtivate korral tuleb nende pinda eelnevalt töödelda, kattes need õhukese elektrijuhi kihiga [34].

2. Töö eesmärgid

Antud bakalaureusetöö eesmärgid on järgnevad:

- Valmistada eri tüüpi ligniinidest aerogeelid, võttes aluseks 5-MR-FA aerogeelid, kus 5-MR on võimalik ligniini vastu välja vahetada.
- Uurida, kui suur osa 5-MR (75-95%) on võimalik ligniini vastu välja vahetada.
- Iseloomustada valmistatud aerogeelide geelistumise aega, kokkutõmbumist kuivatamisel, tihedust, eripinda ja poorsust.
- Võrrelda valmistatud ligniinist aerogeelle omavahel ning samadel tingimustel valmistatud ilma ligniinita 5-MR-FA aerogeeliga.

Töös lähtutakse järgmistes hüpoteesidest:

- 5-MR ei ole võimalik ligniini vastu täielikult välja vahetada struktuursete erinevuste tõttu.
- Paremad aerogeelid valmivad okaspuu ja rohttaime ligniinidest, kuna need sisaldavad rohkem polümerisatsioonireaktsiooni toimumiseks vajalikke monomeere.

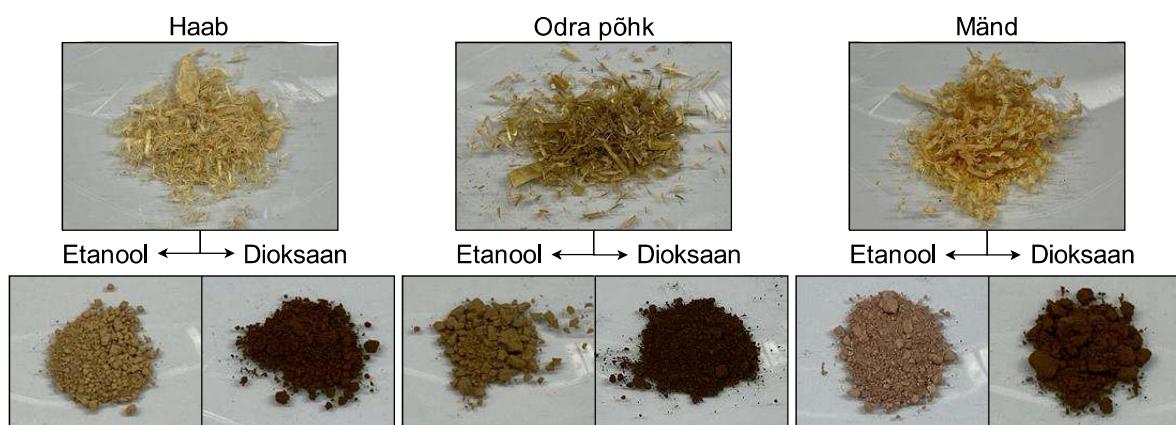
3. Eksperimentaalne osa

3.1 Kasutatud aparatuur

Kõik kaalumised tehti Mettler Toledo AB204-S analüütilisel ja Precisa 390HF 125SM-FR semi mikro anatüütisel kaalul. Proove segati VWR VV3 S040 vorteksil ning proovide kuumutamiseks kasutati Labnet International AccuBlock D1100-230V digitaalset kuumutusplokki ja Sanyo MOV-112S kuumutuskappi. Superkriitiline kuivatamine teostati topeltklamber-autoklaaviga superkriitilise kuivatajaga (NWA Analytische Meßgeräte GmbH, Saksamaa).

3.2 Kasutatud ained ja materjalid

Aerogeelide valmistamiseks kasutati kokku kuut erinevat ligniini, mis olid valmistatud Tallinna Tehnikaülikooli Keemia ja biotehnoloogia instituudi Instrumentaalanalüüs laboris haava, odra põhu ja mändi biomassist *organosolv* meetodil kahe erineva solvendi, etanooli ja dioksaaniga. Algmaterjalid ning töös kasutatud ligniinid on toodud joonisel 11.



Joonis 11. Ligniinide algmaterjalid ja nendest eraldatud ligniinid.

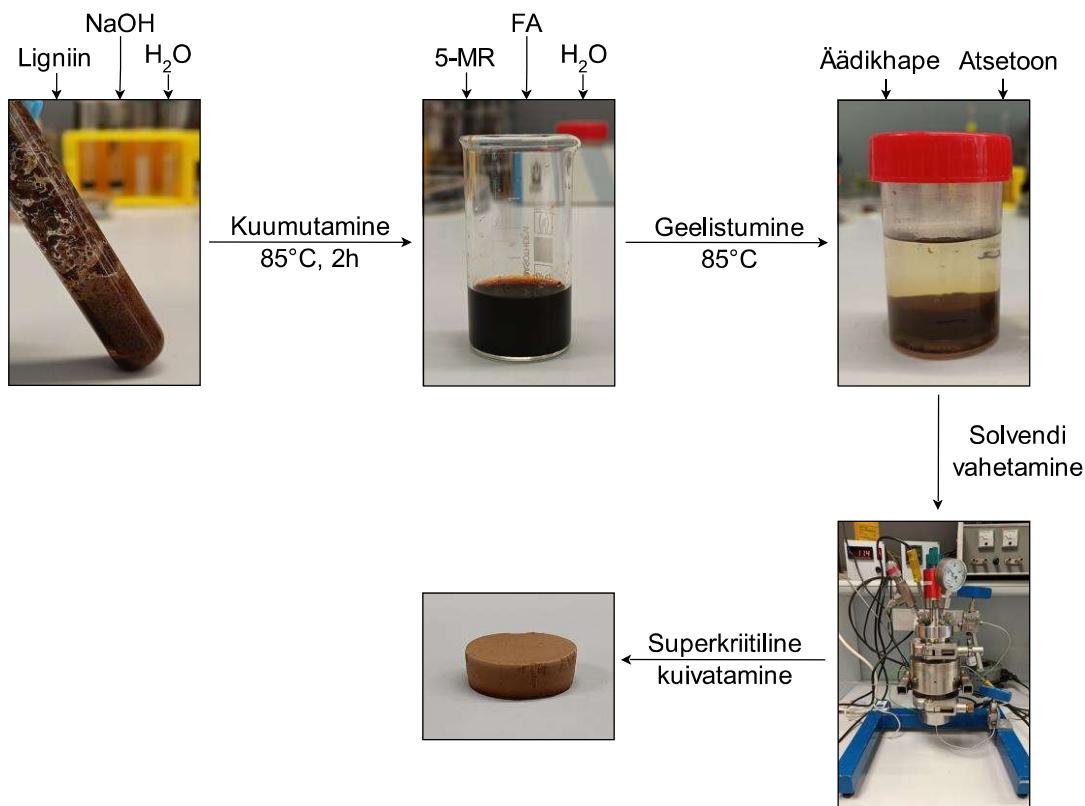
Ligniini töödeldi $\geq 98\%$ puhtusega naatriumhüdroksiidiga (Sigma-Aldrich, Saksamaa) ning geeli valmistamisel kasutati $>99\%$ puhtusega 5-MR (AS Viru Keemia Grupp) ja FA 37 wt% lahust vees, mis on stabiliseeritud 5-15% metanooliga (Sigma-Aldrich, Saksamaa). Lisaks kasutati $\geq 99,5\%$ atsetooni (Honeywell, Saksamaa), $\geq 99,8\%$ äädikhapet (Sigma-Aldrich, Saksamaa) ning destilleeritud vett (dest H_2O). Superkriitiline kuivatamine sooritati AS Eesti AGA süsinikdioksiidiga.

3.3 Ligniin-5-metüürresortsinool-formaldehyd aerogeelide valmistamine

Antud töös valmistati igast ligniinist kolm erinevat aerogeeli, kus 5-MR asendatus ligniiniga oli vastavalt 75%, 85% või 95%. 0,5 g ligniini eeltöödeldi 0,045 g NaOH ja 2,105 mL dest H_2O -ga ning geelide valmistamisel oli ligniini ja 5-MR massisuhe FA-ga 1,25, kusjuures vee sisaldus oli 80%.

Aerogeelide valmistamine algas ligniini eeltöötusega. Selleks kuumutati katseklaasi kaalutud ligniini vesilahuses katalüsaatori NaOH-ga $85^\circ C$ juures 2 h iga 15 min järel segades. Jahtunud

ligniinisegule lisati 5-MR, FA ning ülejää nud dest H_2O , segati, valati segu keeduklaasi ning viidi kuumutuskappi $85^\circ C$ juurde geelistuma. Geelistumine loeti lõppenuks, kui keeduklaasi kallutades oli visuaalselt näha, et segu ei olnud enam vedel. Seejärel eemaldati valminud hüdrogeel keeduklaasist ning tösteti esmalt üheks ööpäevaks 1% äädikhappelahusesse, misjärel hoiti geeli 5 päeva iga 24 h tunni järel vahetatavas atsetoonis, et asendada geelis olev vesi atsetooniga superkriitiliseks kuivatamiseks. Superkriitiline kuivatamine toimus kahes etapis: esmalt 2,5 tundi 120 baari ning $25^\circ C$ juures, misjärel 4 tundi 120 baari ja $45^\circ C$ juures. Lignin-5-MR-FA aerogeelide valmistamise protsessi on kujutatud ka joonisel 12.



Joonis 12. Lignin-5-metüürresortsinoool-formaldehydüüd aerogeelide valmistamine.

3.4 Lignin-5-metüürresortsinoool-formaldehydüüd aerogeelide iseloomustamine

Valminud aerogeelidel iseloomustati geelistumise aega, ruumala muutust solvendi vahetuse ja kuivatamise käigus ning aerogeeli tihedust. Ruumala arvutati nihikuga mõõdetud tulemuste alusel, tihedus leiti massi ja ruumala suhtest.

Lisaks viidi ülikooli teistes instituutides läbi lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni ning SEM analüüsides. Eripinna ning poorsuse mõõtmised sooritati Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudis Quantachrome Autisorb iQ aparaadiga 77 K juures, kus suhteline rõhk P/P_0 oli vahemikus 0,025–0,995. SEM analüüs teostas professor Urve Kallavus Mehaanika ja tööstustehnika instituudist skaneeriva elektronmikroskoobiga Zeiss EVO MA 15 SEM kiirenduspingega 10 kV. Analüüs jaoks purustati aerogeelid väiksemateks tükkeideks ning kaeti Ag/Pd elektrit juhtiva kattega.

4. Tulemused ja arutelu

4.1 Metoodika väljatöötamine ligniin-aerogeelide valmistamiseks

Käesoleva töö eesmärgiks oli valmistada ligniinist aerogee. Selleks võeti aluseks 5-MR-FA aerogeelid, sest 5-MR sarnane struktuur ligniini monomeeridega võimaldab 5-MR ligniini vastu välja vahetada.

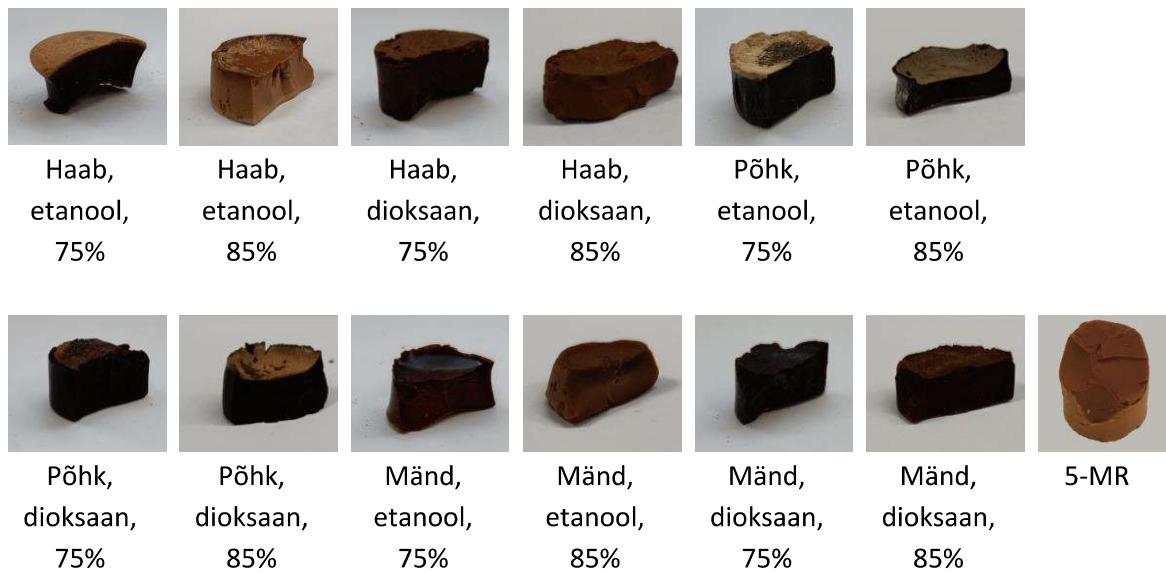
Aerogeelete valmistamine algas ligniini aluselise eeltöötlusega, et lagundada ligniin väiksemateks ühikuteks ning muuta ta vees lahustuvaks. Ligniini eeltöötluse teostamisel võeti aluseks kirjanduses juba avaldatud artikkel [4], mida muudeti lähtudes antud töö eesmärkidest ning kasutatud lähteainetest. Seejärel valmistati hüdrogeelid vastavalt punktis 3.3 toodule. Järgnevalt neutraliseeriti esmalt katalüsaatorina kasutatav NaOH, et pärast kuivatamist ei tekiks soolakristalle, mis vähendaksid aerogeelete eripinda ning oleksid hiljem SEM analüüsил nähtavad. Solvendi vahetamine atsetooniga oli vajalik, et superkriitilise süsihappegaasiga kuivatamine oleks võimalik. Nimelt on CO₂ võimeline proovi pooridest eemaldama atsetooni, kuid mitte vett. Superkriitiline kuivatamine toimus kahes etapis, kus esmalt oli CO₂ vedelas olekus (120 bar, 25°C) ning vahetus geelis atsetooni vastu, misjärel teises etapis vahetus see omakorda superkriitilise süsihappegaasiga (120 bar, 45°C).

4.2 Ligniin-5-metüülresortsinoool-formaldehyüd aerogeelete iseloomustused

Antud töös õnnestus valmistada aerogee, kus 5-MR oli ligniini vastu välja vahetatud kuni 85%, 95% ei geelistunud ning seetõttu nende kohta ka andmed puuduvad. Seega valmistati ligniinist kokku 12 erinevat aerogeeeli, kus 5-MR vahetati välja 75% ja 85%, ning lisaks võrdluseks samadel tingimustel 5-MR-FA aerogeel. Igat geeli valmistati vähemalt kaks kordust, ühed töö autor ning teised juhendaja, kuni visuaalselt valmisid sarnased geelid. Mõõdud võeti ning analüüsides teostati ühes korduses.

4.2.1 Aerogeelete valmistamine

Aerogeelete valmistamise käigus ligniini lahustamisel oli näha, et dioksaan ligniinid lahustusid aluselised vesilahuses märksa paremini ning nendest valmisid üldiselt tumedamatid lahused ja hiljem ka tumedamatid aerogeeeli. Valminud aerogeeeli on toodud joonisel 13, kust on näha, et värvuselt on nad hele- kuni tumepruunid. 5-MR-FA aerogeel on ligniin-aerogeeelitest pigem heledam. Kui üldiselt valmisid ühtlased geelid, siis haab etanol 75% korral tekkis põhja heledam sademe kiht. Lisaks tekkis õrnalt nähtav kiht sademe töltu ning kuivatamisjärgselt ka mitmetele teistele aerogeeelitele nagu haab etanol 85%, haab dioksaan 75%, põhk etanol 75% ja 85%, põhk dioksaan 75% ja 85%. Samuti on visuaalselt näha, et põhk etanol 85% aerogeel on teistega võrreldes olulisemalt kokku tömbunud, kas kuumutuskapis geelistudes või kuivatamise käigus, ning omab seetõttu eeldatavasti suurimat tihedust.

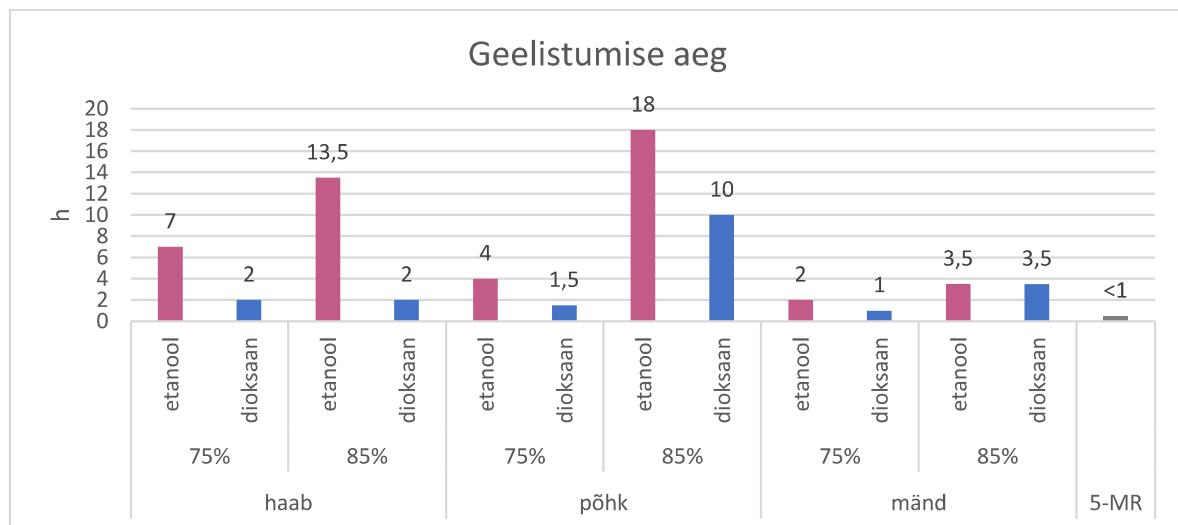


Joonis 13. Valmistatud aerogeelid.

4.2.2 Geelistumine, ruumala muutus kuivatamisel, tihedus

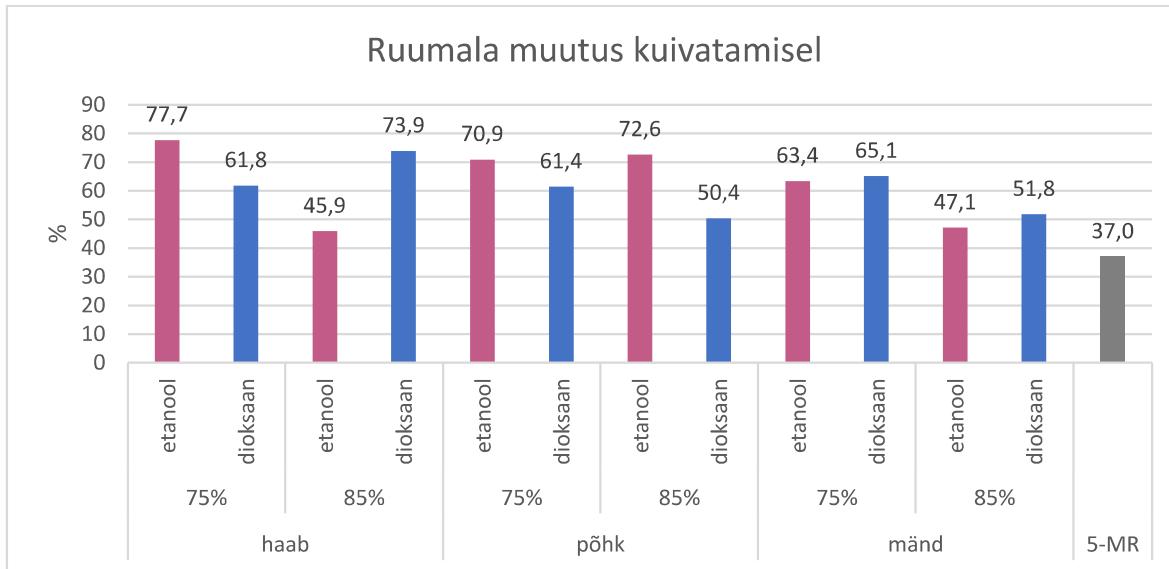
Geelistumist, ruumala muutust kuivatamisel ja tihedust iseloomustati kõikidel valmistatud aerogeelidel.

Geelistumise ajad on toodud joonisel 14, kust on näha, et ligniinist valmistatud aerogeelide geelistumise ajad jäid vahemikku 1-18 h ning on kõik pikemad kui vaid 5-MR sisaldaval geelil, mis on põhjustatud 5-MR suuremast reaktiivsusest formaldehydiga [9]. Lisaks on näha, et pea igal juhul, välja arvatud haab dioksaan ligniini korral, suurenem geelistumise aeg ligniini protsentuaalse sisaldusega. Võrreldes omavahel solvente, võttis igal juhul, välja arvatud mänd 85% aerogeelide korral, etanol ligniinidest valmistatud geelidel geelistumine kauem aega, kuna dioksaan ligniini eraldamiseks kasutatava solvendina annab tulemuseks madalama molekulmassiga produkti, mis omakorda kiirendab geelistumisreaktsiooni [35].



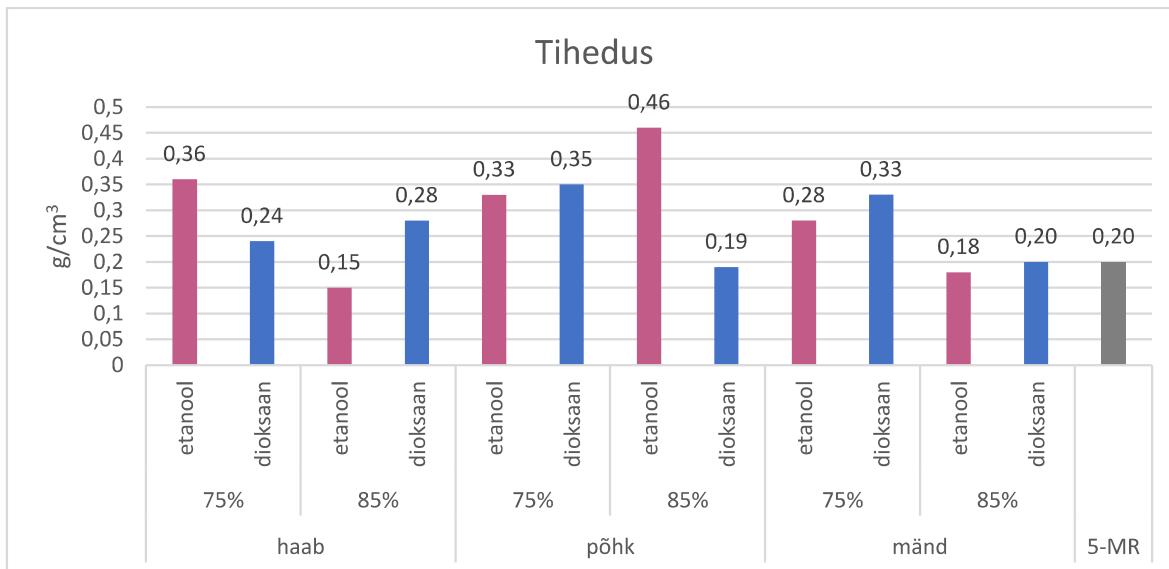
Joonis 14. Valmistatud geelide geelistumise ajad.

Vaadeldes ruumala muutusi kuivatamisel (joonis 15), tõmbusid ligniin-aerogeelid kuivatamisel kokku 45,9-77,7%, mis on tunduvalt rohkem 5-MR-FA aerogeelist (37%). Lisaks oli enamikel juhtudel 85% geelide ruumala muutus sama ligniini korral kuivatamisel väiksem kui 75% korral, eranditeks vaid haab dioksaan ja põhk etanol ligniinidel põhinevad aerogeelid.



Joonis 15. Valmistatud geelide ruumala muutus kuivatamisel.

Nagu jooniselt 16 näha, on ligniin-aerogeelide tihedused vahemikus $0,15-0,46 \text{ g/cm}^3$ ning mitmetel juhtudel on sama ligniini korral 85% aerogeelide tihedused madalamad. Võrreldes ligniinist aerogeele ligniinita aerogeeliga, on üldiselt 5-MR-FA aerogeeli tihedus madalam ($0,20 \text{ g/cm}^3$), ent on mõned erandid. Nii on madalama tihedusega haab etanol 85%, põhk dioksaan 85%, mänd etanol 85% ning samaväärne mänd dioksaan 85% aerogeel, milles esimene omab kõige madalamat saavutatud tihedust. Solvente võrreldes tulid pigem madalama tihedusega etanol *organosolv* ligniinist aerogeelid, ent oli ka mitmeid märkimisväärseid erandeid.



Joonis 16. Valmistatud aerogeelide tihedused.

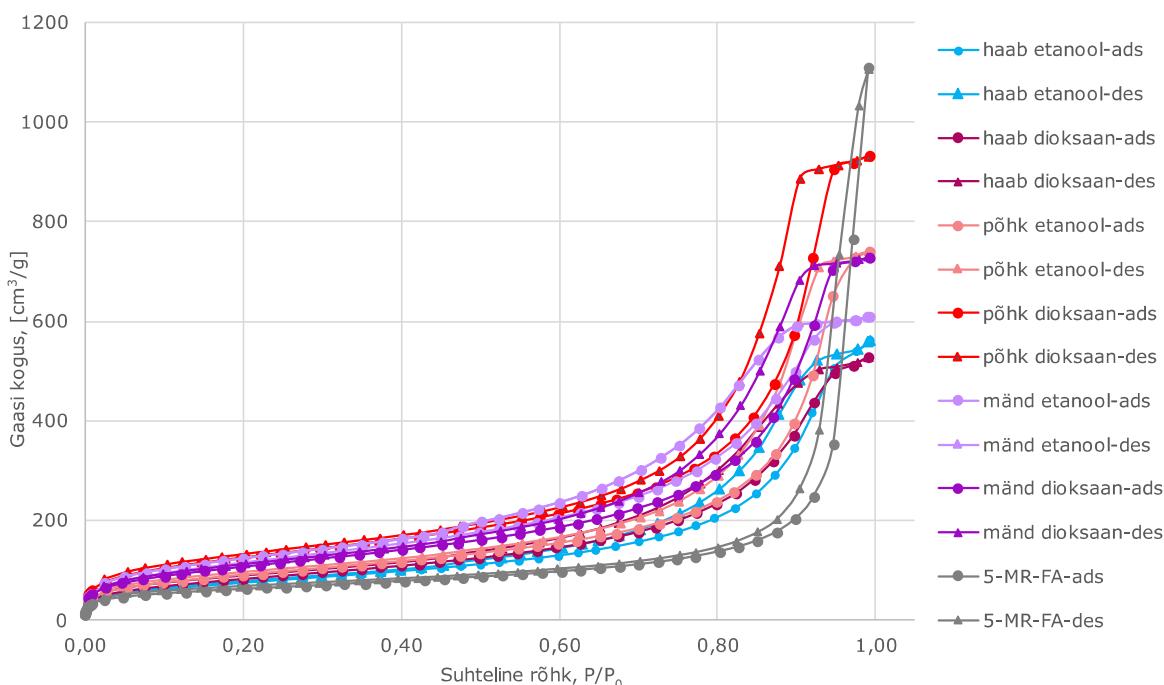
Võrreldes omavahel kokkutõmbumist ja tihedust, saab enamasti tähdeldada, et mida väiksem kokkutõmbumine, seda madalam tihedus. Küll aga tömbusid ligniinist aerogeelid ilma ligniinita aerogeeliga võrreldes tunduvalt rohkem kokku, samas aga omab nii mõnigi ligniin-aerogeel madalamat tihedust.

Lähtuvalt geelistumise aegade erinevustest ja ressursside piiratusest otsustati edasised analüüsides, lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni ja SEM analüüsides, läbi viia vaid 75% geelidele.

4.2.3 Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüsi tulemused

Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüsil mõõdeti 75% ligniinist ning 5-MR-FA aerogeelide eripinda, pooride kogumahtu ning keskmist pooride diameetrit.

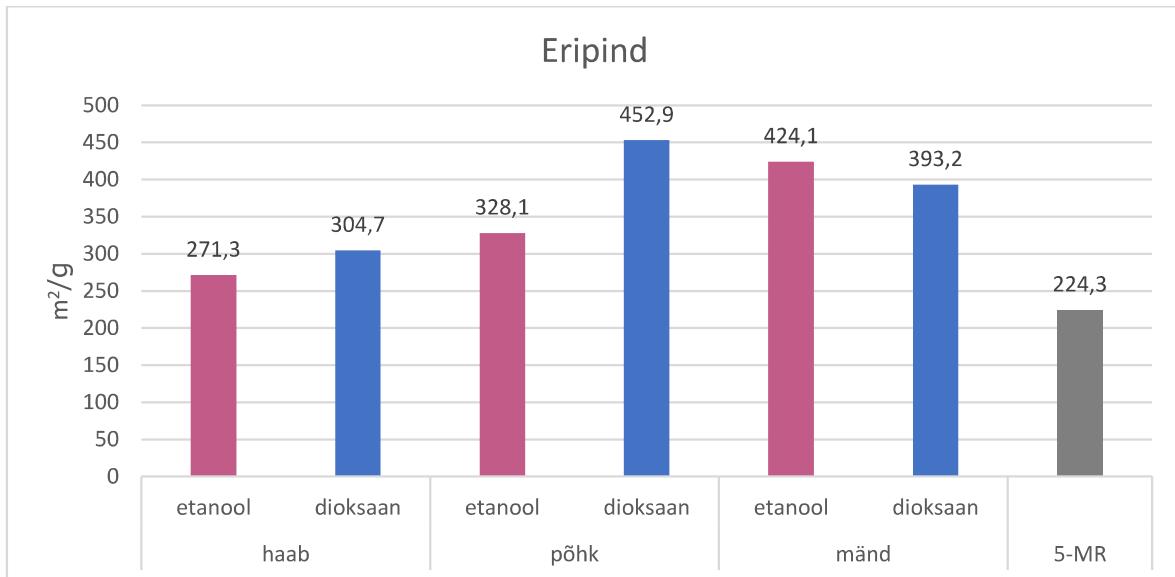
Adsorptsiooni/desorptsiooni isotermid on toodud joonisel 17. Lähtuvalt IUPAC-i klassifikatsioonist iseloomustavad isotermid mesopoorseid materjale (isotermide tüübidi IV ja V) ning isotermidel esinevad hüstereesisilmused. 5-MR-FA aerogeeli hüstereesisilmus on tüüp H1, mis viitab ühtlastele sfäärilistele pooridele geeli struktuuris, ligniini lisamine aerogeelidesse põhjustab tüüp H2 hüstereesisilmust, mis näitab, et primaarsete osakeste kuju ei ole täpselt defineeritud, poorid on pigem ebakorrapärased.



Joonis 17. Adsorptsiooni (ads)/desorptsiooni (des) isotermid.

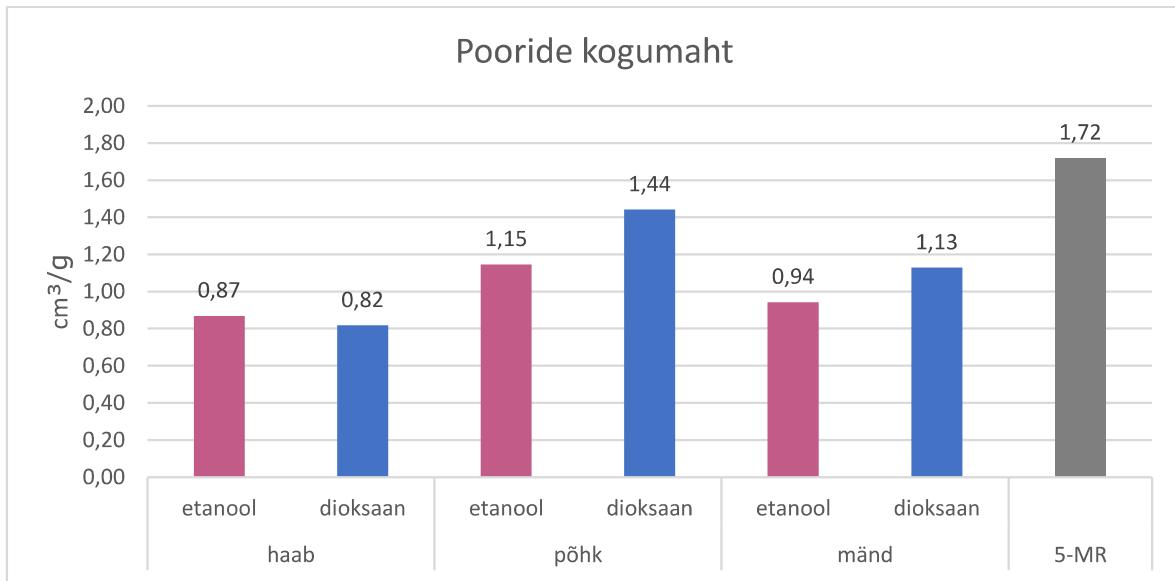
Aerogeelide eripinnad ehk kogu pind ruutmeetrites grammi materjali kohta on toodud joonisel 18. Nagu jooniselt näha, on suurima eripinnaga põhu dioksaan ligniinist valmistatud aerogeel ($452,9 \text{ m}^2/\text{g}$) ning kõikide ligniin-aerogeelide eripinnad ületavad ilma ligniinita aerogeeli oma ($224,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Lisaks lähevad tulemused kokku kirjandusega, ehk paremad geelid valmisid rohttaime ja okaspuu ligniinidest. Okaspuu ligniin sisaldb G ja H ühikuid, mis mõlemad on võimelised polümerisatsioonireaktsioonis osalema, rohttaimes on kõiki monomeere, lehtpuu omas aga G ja S

ühikud, millest viimased ei ole võimalised reaktsioonis vabade reaktsioonitsentrite puudumise tõttu osalema [15].



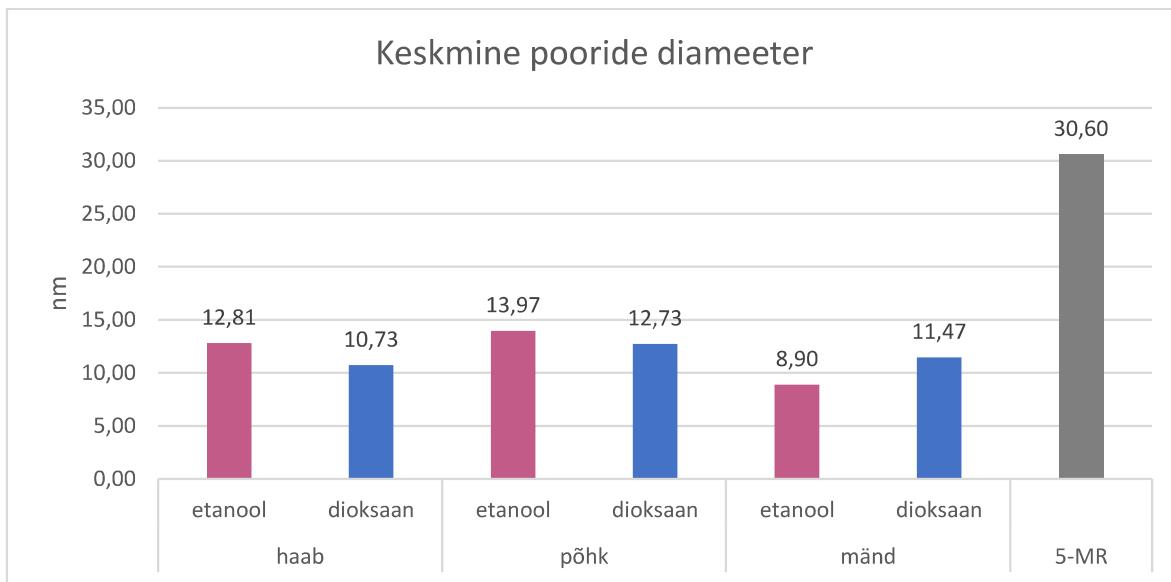
Joonis 18. Valmistatud 75% aerogeelide eripinnad.

Jooniselt 19 on näha, et vaid 5-MR sisaldava aerogeeli pooride kogumaht ($1,72 \text{ cm}^3/\text{g}$) ületab kõikide ligniinist aerogeelide omi. Ligniini sisaldavatest aerogeelidest on suurima pooride kogumahuga odra põhu ligniinist valmistatud aerogeelid. Ligniin-aerogeelide puhul paistab, et mida suurem on pooride kogumaht, seda suurem on ka aerogeeli eripind.



Joonis 19. Valmistatud aerogeelide pooride kogumaht.

Kõikide valmistatud aerogeelide keskmised pooride diameetrid (joonis 20) iseloomustavad mesopoorseid materjale (diameetrid jäavad vahemikku 2-50 nm). Ligniin-aerogeelide poorid on vahemikus 8,90-13,97 nm, ligniinita aerogeeli keskmise pooride diameeter on tunduvalt suurem teistest (30,60 nm), mistõttu on ka selle aerogeeli pooride kogumaht suurim, eripind aga seejuures suurte pooride tõttu väikseim.

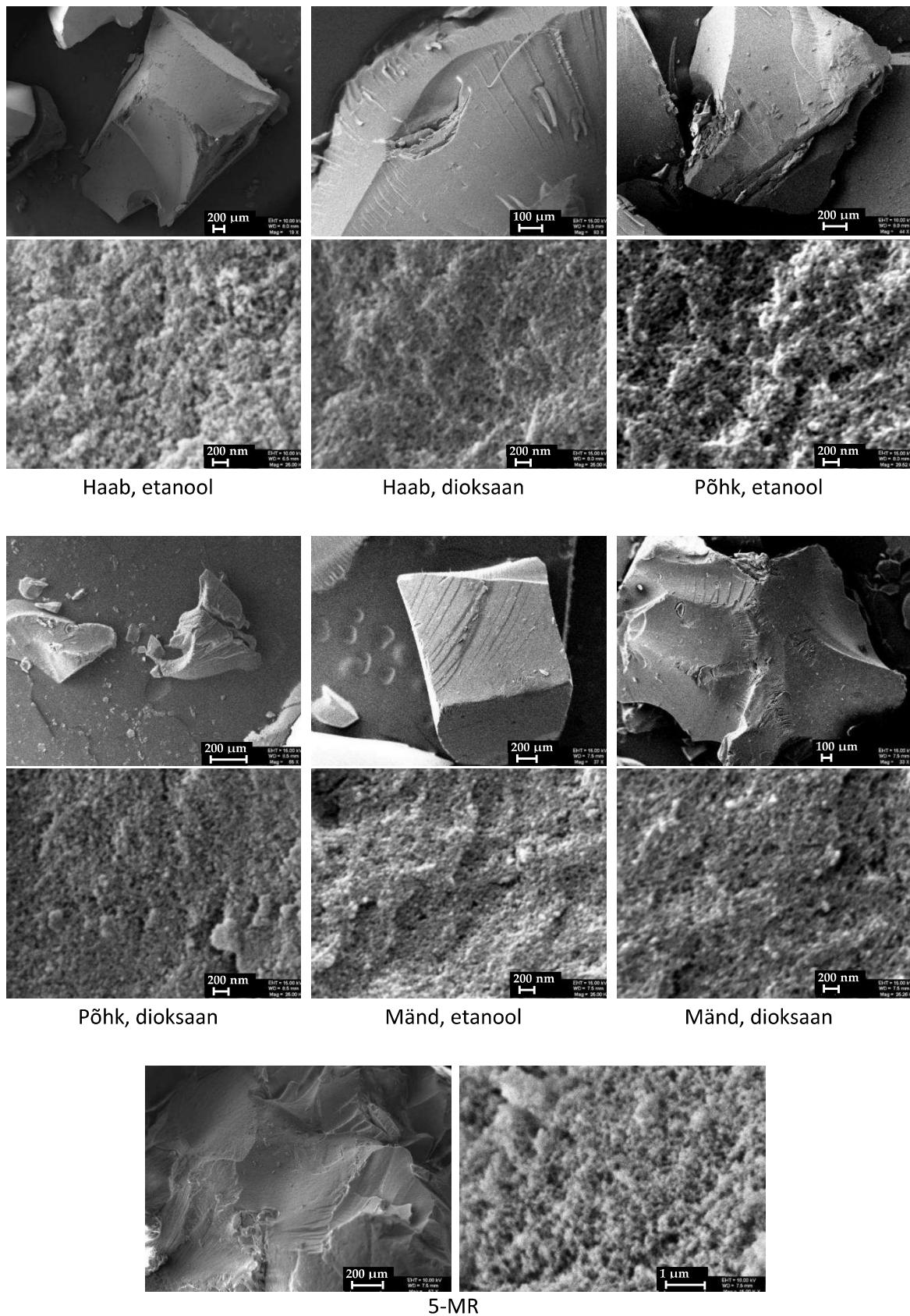


Joonis 20. Valmistatud aerogeelide keskmised pooride diameetrid.

Võrreldes ekstraktsiooniks kasutatud solvente, etanoliga ja dioksaaniga, siis otsest vahet lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs nendel ei näidanud. Haava ja põhu dioksaan ligniinide korral oli eripind võrreldes etanol ligniiniga suurem ning keskmised pooride diameetrid väiksemad, männi dioksaan ligniini korral aga vastupidi.

4.2.4 Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüs tulemused

Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüs tulemused langevad kokku lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüusi tulemustega, pooride diameetrid jäavat vahemikku 10-50 nm, iseloomustades mesopoorseid materjale. SEM pilte on toodud joonisel 21. Küll leidus aga mänd etanol ligniinist aerogeelidel ka üksikuid suuremaid poore suurusega 1 µm ning mänd dioksaan ligniinist aerogeelidel poore suurusega 30 µm. Ligniinist aerogeelid sarnanevad 5-MR-FA aerogeeliga, omades ühtlaselt jaotunud poore, ent pooride diameetrid on väiksemad.



Joonis 21. Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüs tulemused.

4.2.5 Võrdlus eelnevate sarnaste uuringutega

Eelnevalt on valmistatud ligniin-resortsinool-formaldehyd (ligniin-R-FA) aerogeele, kus ligniini sisaldus on 50% [10] ning ligniin-fenool-formaldehyd aerogeele, kus geelistumine toimus ligniini sisaldusega kuni 80% [4]. Käesolevas töös valmistati aga aerogeele ligniini sisaldusega kuni 85%.

Ligniin-R-FA aerogeelides ligniini sisalduse suurenemisega suurenes geelistumise aeg, kokkutömbumine kuivatamisel ja tihedus. Käesolevas töös saadi aga ka vastupidiseid tulemusi, kus ligniini kontsentratsiooni suurendamisega vähenes mitmel juhul kokkutömbumine kuivatamisel ning tihedus. Võrreldes eelnevalt valmistatud 5-MR-FA aerogeelidega kirjandusest [23], saadi antud bakalaureusetöös neist madalama tihedusega ligniin-aerogeele.

Kokkuvõte

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli valmistada ligniinist aerogeelle, vahetades 5-metüürresortsinoool-formaldehydüd (5-MR-FA) aerogeelides 5-metüürresortsinooli (5-MR) ligniini vastu välja, ning seejärel iseloomustada ja võrrelda saadud aerogeelide omadusi: geelistumise aega, kokkutõmbumist kuivatamisel, tihedust, eripinda ja poorsust.

Aerogeelid valmistati haava, odra põhu ja männipuidu biomassist *organosolv* meetodil kahe erineva solvendiga, etanooli ja dioksaaniga, eraldatud ligniinidest. Selleks tuli esmalt ligniini eeltöödelda aluselises lahuses kuumutades, misjärel ülejäändub ainete lisamisel tekkisid esmalt hüdrogeelid ning solvendi vahetuse ja kuivatamise järgselt saadi aerogeelid. Lisaks valmistati võrdluseks ilma ligniinita, vaid 5-MR-FA aerogeel.

Käesolevas töös õnnestus edukalt valmistada köikidest ligniinidest aerogeelle, seega eesmärgid said täidetud ning ka hüpoteesid pidasid paika. 5-MR vahetati aerogeelides välja kuni 85%, suurema koguse juures geelistumist ei toimunud. Saadud aerogeelid omasid tihedust vahemikus 0,15-0,46 g/cm³ ning superkriitilisel kuivatamisel muutus aerogeelide ruumala 45,9-77,7%. Ligniini kasutamine aerogeelide valmistamisel põhjustas võrreldes samadel tingimustel valmistatud ilma ligniinita aerogeeliga suuremat kokkutõmbumist kuivatamisel, ent mõnede ligniin-aerogeelide puhul õnnestus siiski saada madalam tihedus. Lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs tulemuste alusel oli aerogeelide, kus 5-MR oli välja vahetatud 75%, eripind kuni 452,9 m²/g, keskmised pooride diameetrid iseloomustasid mesopoorseid materjale, olid vahemikus 8,90-13,97 nm, ning pooride kogumahud olid 0,82-1,44 cm³/g. Võrreldes ilma ligniinita aerogeeliga, olid ligniini sisaldavate aerogeelide pooride keskmised diameetrid ning kogumahud väiksemad, eripinnad aga seejuures suuremad. 5-MR-FA aerogeelide poorid olid suuremad ning korrapärasemad.

Võrreldes omavahel erinevaid ligniine, saadi paremad tulemused männi ja odra põhu ligniinidest, neist valmistatud aerogeelid omasid suurimaid eripindu. Ekstraheerimiseks kasutatud solvent oluliselt mõju ei avaldanud, küll aga olid dioksaan ligniinid paremini vees lahustuvad, geelistumine toimus kiiremini ning nendest valmisid tumedamatad aerogeelid.

Töös saadud tulemuste alusel saab *organosolv* ligniini edukalt kasutada aerogeelide valmistamisel, saades suure eripinna ning madala tihedusega aerogeelid, ent 5-MR-FA aerogeelides 5-MR ligniini vastu siiski täielikult välja vahetada ei saa. Käesoleva bakalaureusetöö tulemused on osaliselt avaldatud ka 2022. aastal teadusajakirjas *Materials*. Saadud ligniinipõhiseid aerogeele saab edasi uurida adsorbentidena ning toormaterjalina süsinikaerogeelide valmistamisel.

Abstract

The aims of this thesis were to prepare and characterize aerogels from different types of lignin. Lignin is one of the most abundant polymers in nature but is underutilized compared to other biomass components due to its highly complex structure. However, the phenolic and polymeric nature of lignin makes it possible to be used as a 5-methylrecorcinol (5-MR) replacement in 5-methylrecorcinol-formaldehyde (5-MR-FA) aerogels.

Aerogels were prepared using lignins from three different biomasses (aspen, barley straw, and pine), which were extracted using organosolv method with two different solvents, ethanol and dioxane. Preparation started with a pre-treatment of the precursor lignin with NaOH, following gelation, solvent exchange, and supercritical drying. The amount of 5-MR that can be exchanged for lignin was investigated and the properties of the prepared lignin-based and only 5-MR-FA aerogels were compared.

In this work, it was possible to prepare aerogels in which 5-MR replacement was up to 85%. The obtained aerogels had the bulk densities in the range of 0.15-0.46 g/cm³ and the drying shrinkages were 45.9-77.7%. Although the drying shrinkages were higher on lignin-aerogels, lignin-aerogels with lower densities than 5-MR-FA aerogels were also obtained. Based on the results of the nitrogen adsorption/desorption analysis, the aerogels with 75% 5-MR exchange had a specific surface area up to 452.9 m²/g and they contained mostly mesopores with an average pore diameter in the range of 8.90–13.97 nm. Compared to an aerogel without lignin, the average pore diameter and total pore volume of the lignin-containing aerogels were smaller, but the specific surface area was larger. The pores of the 5-MR-FA aerogels were larger and more regular.

Comparing different lignins, the aerogels with bigger specific surface areas were made of barley straw and pine lignins. The solvent used for the organosolv extraction had no significant effect, but dioxane lignins were more soluble in water, gelation was faster and darker aerogels were formed.

Based on the results obtained in this work, organosolv lignin can be successfully used in the preparation of aerogels, obtaining aerogels with high specific surface areas and low densities, but 5-MR cannot be completely replaced. The results of this bachelor's thesis were also published in the scientific journal Materials in 2022. The obtained lignin-based aerogels will be further studied as adsorbents and raw material for porous carbon aerogels.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada Dr Piia Jõuli juhendamise eest eksperimentaalse osa sooritamisel ning bakalaureusetöö kirjutamisel. Lisaks Keemia ja biotehnoloogia Instrumentaalanalüüs teaduslaborit, kus antud tööd oli võimalik teha. Bakalaureusetöö valmis projekti RESTA11 "Pleegitatud keemilis-termilise puitmassi (BCTMP) ja töötlemata sekundaarsete puitmassi voogude keemilise ja biokeemilise väärindamise tehnoloogiate väljaarendamine" raames, mille projektijuhiks on Dr Tiit Lukk.

Skaneeriva elektronmikroskoobi analüusi läbiviimise eest soovib autor tänada professor Urve Kallavust Tallinna Tehnikaülikooli Mehaanika ja tööstustehnika instituudist ning lämmastik adsorptsiooni/desorptsiooni analüusi eest Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituuti.

Annotatsioon

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli kasutada ligniini kui üht levinumat, ent tööstuses vähe kasutusel olevat, biopolümeeri aerogeelide valmistamisel. Selle aluseks võeti 5-metüül-resortsinoole-formaldehydüd aerogeelid ning töötati välja metoodika kasutamaks ligniini.

Aerogeelide valmistamisel kasutati kokku kolmest erinevast algmaterjalist pärit ligniini (haab, odra põhk ja mänd), mis olid ekstraheeritud *organosolv* meetodil kahe erineva solvendiga (etanol, dioksaan). Uuriti, kui suur osa 5-metüülresortsinoolist on võimalik ligniini vastu välja vahetada ning võrreldi valminud eri tüüpi ligniinidel põhinevate aerogeelide omadusi omavahel ning vaid 5-metüülresortsinoole-formaldehydüd aerogeeliga.

Antud töös õnnestus valmistada edukalt aerogeele, kus asendati kuni 85% 5-metüülresortsinoolist. Võrreldes ilma ligniinita aerogeeliga, on ligniini sisaldavate aerogeelide pooride keskmised diameetrid ning kogumahud väiksemad, eripinnad aga seejuures suuremad. Kuigi kokkutõmbumised kuivatamisel olid ligniin-aerogeelidel suuremad, õnnestus siiski valmistada ka 5-metüülresortsinoole-formaldehydüd aerogeelist madalama tihedusega ligniin-aerogeele. Võrreldes omavahel erinevaid algmaterjale, on parimate omadustega, suurima eripinna ning pooride mahuga, põhu ning männipuu ligniinidest valmistatud materjalid.

Kasutatud kirjandus

- [1] A. Bychkov, E. Podgorbunskikh, E. Bychkova, ja O. Lomovsky, „Current achievements in the mechanically pretreated conversion of plant biomass“, *Biotechnol. Bioeng.*, kd 116, nr 5, lk 1231–1244, mai 2019, doi: 10.1002/bit.26925.
- [2] G. G. Gross, „The Biochemistry of Lignification“, *Advances in Botanical Research*, kd 8, H. W. Woolhouse, Toim Academic Press, 1981, lk 25–63. doi: 10.1016/S0065-2296(08)60032-4.
- [3] J. Lora ja W. Glasser, „Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials“, *J. Polym. Environ.*, kd 10, lk 39–48, apr 2002, doi: 10.1023/A:1021070006895.
- [4] L. I. Grishechko, G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, B. N. Kuznetsov, ja A. Celzard, „Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels“, *Microporous Mesoporous Mater.*, kd 168, lk 19–29, märts 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.09.024.
- [5] F. Pérez-Caballero, A.-L. Peikolainen, M. Uibu, R. Kuusik, O. Volobujeva, ja M. Koel, „Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol–formaldehyde gels“, *Microporous Mesoporous Mater.*, kd 108, nr 1–3, lk 230–236, 2008.
- [6] „Akimov - 2003 - Fields of Application of Aerogels (Review).pdf“. Vaadatud: 30. mai 2022. [Online]. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1024401803057.pdf>
- [7] R. W. Pekala, „Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde“, *J. Mater. Sci.*, kd 24, nr 9, lk 3221–3227, sept 1989, doi: 10.1007/BF01139044.
- [8] „Low density, recorcinol-formaldehyde aerogels“. Vaadatud: 10. märts 2022. [Online]. <https://patentimages.storage.googleapis.com/2a/7e/15/54bc633859b866/US4873218.pdf>
- [9] F. Chen ja J. Li, „Synthesis and Structural Characteristics of Organic Aerogels with Different Content of Lignin“, *Adv. Mater. Res.*, kd 113–116, lk 1837–1840, juuni 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.113-116.1837.
- [10] F. Chen, M. Xu, L. Wang, ja J. Li, „Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin - resorcinol - formaldehyde copolymer“, *Bioresources*, kd 6, veebr 2011, doi: 10.15376/biores.6.2.1262-1272.
- [11] „Breaking the Biological Barriers to Cellulosic Ethanol“. Vaadatud: 30. aprill 2022. [Online]. <https://www.energy.gov/sites/default/files/2014/03/f14/b2bhighres63006.pdf>
- [12] „Fail:Lignin.png – Vikipeedia“. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lignin.png> (vaadatud 16. mai 2022).
- [13] E. Sjöström, *Wood chemistry: fundamentals and applications*. New York: Academic Press, 1981.
- [14] C. W. Dence, „The Determination of Lignin“, *Methods in Lignin Chemistry*, S. Y. Lin ja C. W. Dence, Toim Berlin, Heidelberg: Springer, 1992, lk 33–61. doi: 10.1007/978-3-642-74065-7_3.
- [15] R. Katahira, T. J. Elder, ja G. T. Beckham, „Chapter 1 A Brief Introduction to Lignin Structure“, lk 1–20, 2018, doi: 10.1039/9781788010351-00001.
- [16] C. Heitner, D. Dimmel, ja J. Schmidt, Toim, *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 2010. doi: 10.1201/EBK1574444865.
- [17] H. Chen, „3 - Lignocellulose biorefinery feedstock engineering“, *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, H. Chen, Toim Woodhead Publishing, 2015, lk 37–86. doi: 10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X.

- [18] Y. Lu, Y.-C. Lu, H.-Q. Hu, F.-J. Xie, X.-Y. Wei, ja X. Fan, „Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods“, *J. Spectrosc.*, kd 2017, nov 2017, doi: 10.1155/2017/8951658.
- [19] J. V. Alemán *et al.*, „Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)“, *Pure Appl. Chem.*, kd 79, nr 10, lk 1801–1829, jaan 2007, doi: 10.1351/pac200779101801.
- [20] H. Tamon ja H. Ishizaka, „Preparation of Organic Mesoporous Gel by Supercritical/Freeze Drying“, *Dry. Technol.*, kd 17, nr 7–8, lk 1653–1665, aug 1999, doi: 10.1080/07373939908917643.
- [21] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, ja T. Suzuki, „Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors“, *Carbon*, kd 38, nr 7, lk 1099–1105, jaan 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00235-3.
- [22] G. W. Scherer ja D. M. Smith, „Cavitation during drying of a gel“, *J. Non-Cryst. Solids*, kd 189, nr 3, lk 197–211, sept 1995, doi: 10.1016/0022-3093(95)00222-7.
- [23] A.-L. Peikolainen, *Organic aerogels based on 5-methylresorcinol*. Tallinn: TUT Press, 2011.
- [24] „National development plan for the use of oil shale 2016-2030“. Vaadatud: 16. mai 2022. [Online]. <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/est199999.pdf>
- [25] E. Björklund ja C. Sparr-Eskilsson, „EXTRACTION | Supercritical Fluid Extraction“, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, ja C. Poole, Toim Oxford: Elsevier, 2005, lk 597–604. doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00691-9.
- [26] M. Kaljurand ja R. Kuldvee, *Instrumentaalanalüüs. III*. Tallinn: Tallinna Tehnikaülikool, 1997.
- [27] C. A. García-González, M. C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, ja I. Smirnova, „Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties“, *J. Supercrit. Fluids*, kd 66, lk 297–306, juuni 2012, doi: 10.1016/j.supflu.2012.02.026.
- [28] A. Sadatshojaie ja M. R. Rahimpour, „Chapter 1 - CO₂ emission and air pollution (volatile organic compounds, etc.)-related problems causing climate change“, *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, A. Figoli, Y. Li, ja A. Basile, Toim Elsevier, 2020, lk 1–30. doi: 10.1016/B978-0-12-816778-6.00001-1.
- [29] K. S. W. Sing, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)“, *Pure Appl. Chem.*, kd 57, nr 4, lk 603–619, jaan 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [30] J. B. Condon, „An Overview of Physisorption“, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier, 2006, lk 1–27. doi: 10.1016/B978-044451964-1/50003-0.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, ja K. Sing, „General Conclusions and Recommendations“, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 1999, lk 439–447. doi: 10.1016/B978-012598920-6/50014-2.
- [32] Y. Zhang, Z. Li, F. Lai, H. Wu, G. Mao, ja C. D. Adenutsi, „Experimental Investigation into the Effects of Fracturing Fluid-Shale Interaction on Pore Structure and Wettability“, *Geofluids*, kd 2021, lk e6637955, apr 2021, doi: 10.1155/2021/6637955.
- [33] M. de Assumpção Pereira-da-Silva ja F. A. Ferri, „Scanning Electron Microscopy“, *Nanocharacterization Techniques*, Elsevier, 2017, lk 1–35. doi: 10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1.
- [34] T. Laas, „Eksperimentaalfüüsika konspekt“, lk 38.
- [35] P. Jõul *et al.*, „Characterization of Organosolv Lignins and Their Application in the Preparation of Aerogels“, *Mater. Basel Switz.*, kd 15, nr 8, lk 2861, apr 2022, doi: 10.3390/ma15082861.

Lihtlitsents lõputöö reproduutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Kristin Düüna

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Eri tüüpi ligniinidel põhinevate aerogeelide valmistamine ja iseloomustamine“, mille juhendaja on Piia Jõul

1.1 reproduutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäädavad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

02.06.2022

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reproduutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaks määratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reproduutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2., siis lihtlitsents nimetatud tähtaaja jooksul ei kehti.