エアロゾルフローリアクターを用いたリグニン粒子の ハイスループット合成：サイズ分画と ピッカリングエマルションへの応用

High-throughput Synthesis of Lignin Particles (~30 nm to ~2 μm) via Aerosol Flow Reactor: Size Fractionation and Utilization in Pickering Emulsions

吾郷 万里子

明星大学理工学部総合理工学科
環境科学系

〒191-8506
東京都日野市程久保 2-1-1

Mariko AGO
School of Science and Engineering,
Meisei University
2-1-1 Hodokubo, Hino, Tokyo 191-8506

Orlando J. ROJAS^{1, 2}

¹ Bioproducts Institute, Departments
of Chemical & Biological
Engineering, Chemistry and Wood
Science, University of British
Columbia, Vancouver V6T 1Z3,
Canada

² Department of Bioproducts and
Biosystems, Aalto University,
Espoo 02150, Finland

論文要旨：エアロゾルフロー法を用いて、様々な種類のリグニンを前駆体とする、真球状リグニン粒子を高収率かつ高生産的に合成することに成功した。バーナー型のインパクターによって、粒径が約 30 nm から 2 μm の範囲で分画された粒子が乾燥状態で得られた。得られたリグニン粒子は、鉱物油または水中における高剪断処理をした後も、形態に変化はなく優れた機械的特性を有しており、様々なアプリケーションにおいて望ましい特性であると言える。また本系のリグニン粒子を水中油滴型(O/W)ピッカリングエマルションの安定化に応用した結果を示す。クラフトリグニン由来のリグニン粒子を用いた場合、粒子濃度がわずか 0.1% でも十分に高いエマルション安定化効果を発揮し、オストワルド熟成、合一による相分離の変化は2 か月以上の期間、ほとんど観察されなかった。以上の結果は、エアロゾルフロー法によるリグニン粒子は、優れた乳化作用を有し、高いコロイド安定性を与えることを示している。

本報告では、乾燥状態の真球状リグニン粒子を、粒子径を制御しながら高い生産性で合成する、新しいナノマテリアル調製法を提案する。本提案の有機性ナノ粒子を用いた新たな用途展開が想定されるが、ここでは、その一例として、界面活性剤を含まない乳化システムへの応用について報告する。

Abstract: An aerosol flow reactor was used for the first time for high-throughput, high yield synthesis of spherical lignin particles with given inherent hydrophilicity, depending on the precursor biomolecule. *In-situ* fractionation via Berner type impactor afforded populations with characteristic sizes ranging from ~30 nm to 2 μ m. The as-produced, dry lignin particles displayed excellent mechanical integrity, even after re-dispersion under high shear in either mineral oil or water. They were effective in the stabilization of oil-in-water (O/W) Pickering emulsions with tunable droplet size, depending on the dimension of the lignin particles used for emulsification. The emulsion stability correlated with particle concentration as well as the respective lignin type. For the O/W emulsions stabilized with the more hydrophilic lignin particles, negligible changes in phase separation via Ostwald ripening and coalescence were observed over a period of time of more than two months. Together with the fact that the lignin particle concentrations used in emulsification were as low as 0.1 %, our results reveal a remarkable ability to endow emulsified systems with high colloidal stability. Overall, we offer a new, high-yield, scalable nano-manufacturing approach to producing dry spherical lignin particles with size control and high production capacity. A number of emerging applications for these organic particles can be envisioned and, as a proof-of-concept, we illustrate here surfactant-free emulsification.

Key words: lignin nanoparticles, microparticles, aerosol flow, particle fractionation, pickering emulsions

1 Introduction

ナノ粒子は優れた機能性材料として注目されている。しかし無機系、金属ナノ粒子や、化石資源由来のポリマー系高分子のナノ粒子は、環境中での残留性により、生態系への影響が懸念される^{1, 2)}。近年では、バイオマテリアルへの転換のため、天然資源由来の高分子を用いた多様な機能を持つグリーンナノ粒子の開発が求められている³⁾。木質の主成分の一つであるリグニンは天然の芳香族性高分子であり、様々な分野における用途に期待が高まる中、リグニンを用いたナノ粒子に関する報告も増加しつつある⁴⁾。既報においては、化学修飾リグニン、やリグニンに類似した合成物質を原料とし、リグニン溶液の再沈法によって、ナノ粒子が得られているが、無定形な微粒子である⁵⁻⁷⁾。Lievonon らは、透析膜を用いた方法で真球状のリグニンナノ粒子の調製法を提案している⁸⁾。また我々の初期の取り組みとしては、マイクロエマルション系での架橋を介して異なるサイズのリグニンナノ粒子を得る縮合法がある⁹⁾。

一般的にナノ粒子の合成には、乾式および湿式粉碎法や溶媒をベースとしたプロセス（エマルション化-溶媒の蒸発・拡散、再沈法）がよく用いられる¹⁰⁻¹³⁾。粉碎法は粒度分布、結晶化度などの制御が困難であり、また異物混入の問題もある。溶媒を用いる方法は、有機溶媒の毒性の問題や、また凝固を防ぐために界面活性剤や分散剤など第三成分を添加する必要もある。また乾燥のため溶媒を除去する必要も生ずるが、溶媒除去の際に粒子が凝集・融合する場合もあり、微粒子の表面積や表面活性に起因するナノスケール特有の特性を十分に活用することができない懸念もある。本研究では、エアロゾルフローリアクター¹⁴⁾を用いて、サイズ分画可能な真球状

リグニン粒子を高生産的に合成することに成功した。このプロセスでは、リグニン粒子の前駆体溶液を霧状にしてエアロゾルを形成し、ガスキャリアを用いて比較的ゆっくりと加熱管を通過させるという一工程を経るもので、乾燥状態の真球状リグニン粒子の連続的な生産が可能である。エアロゾル技術の利点として、湿式および固相化学プロセスと比較して、(1)液体の副産物がない、(2)粒子の回収が簡単でコストがかからない、(3)処理工程が少ない、(4)連続運転が可能である、(5)生成物の収率が高い、などが挙げられる。さらに気体中の拡散などの輸送現象をより厳密に扱うことができるため、高純度の製品や非平衡準安定相に向けたプロセス設計も可能である。

本報告では、上述のエアロゾルフローリアクターを用いて、選択されたサイズ（~30 nm~2 μ m の範囲）の球状リグニン粒子を高生産的合成手法について報告する。この方法によって、これまでに報告されているリグニン粒子とは異なり、完全な球形のリグニン粒子を乾燥状態で合成することが可能である。また、リグニン源の固有の化学的特性を利用して、親水性の異なるリグニン粒子を合成する。さらにそれらのリグニン粒子を用いた有用な用途開発の一つとして、水中油滴型（O/W）ピッキングエマルションを調製し、その安定性を評価した。

2 Materials and Methods

リグニン原料として、市販のクラフトリグニン（Indulin AT, Ingevity, USA）およびアルカリリグニン（Sigma-Aldrich, USA）を使用した。オルガノソルブリグニンは、ブナ材に由来し、フラウンホーファー研究所（Germany）から提供されたものを使用した。

真球状リグニン粒子の合成: アルカリリグニンを水に、

またクラフトリグニンとオルガノソルブリグニンはジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、リグニン濃度を 0.5 から 2 % の範囲で調製した。エアロゾルフローリアクターは、コリゾン型アトマイザー、加熱反応炉 (内径 30 mm, 長さ 800 mm, コレクターで構成される。アトマイザーには 3 L/min の窒素ガスを供給し、微細な液滴を発生させるとともに、100 または 153 °C に加熱した反応炉内のラミナフロー中に送る。液滴は反応炉を通過する際に乾燥・固化し、固体粒子となる。コレクター到達前に 30 L/min の窒素ガスを供給し、乱気流量を発生させることにより、冷却および希釈され、最終的に固体粒子がコレクターに捕集される。コレクターは、バーナー型で、異なるカットオフ直径 (D50, 31 nm~7.817 μ m) を持つ 11 ステージで構成されており、固体粒子の粒径によって分画できる。以下、特定の平均直径を持つ 10 段階の画分を収集し、「Fi」と示している。下付き文字 i は 1 から 10 で示し、得られた粒径画分の段階を定性的に表す。「KL」, 「OL」, および「AL」は、リグニン粒子のタイプまたは起源、それぞれクラフト、オルガノソルブ、またはアルカリリグニンを示す。

2・1 リグニン粒子の特性評価

リグニン粒子の形態は電界放出走査型顕微鏡 (SEM, Zeiss Sigma VP, ドイツ) および透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-3200FSCTEM) を使用し観察した。粒子径および粒度分布は、動的光散乱 (DLS, Zetasizer NanoS90, Malvern) を使用して決定した。粒子のゼータ電位はゼータサイザー (ZS, Malvern) を使用した。サイズとゼータ電位の値は 6 回の測定から決定された平均値を示す。

2・2 リグニン粒子を用いた O/W ピッカリングエマルジョンの調製と解析

真球状リグニン粒子 (KL および OL) を、ケロセンを油相として水相を混合することによって生じるピッカリングエマルジョンの調製に使用した。粒子径の影響を調べるため、直径が比較的小さい画分 ($\phi_{KL-S}=356\pm14$ nm and $\phi_{OL-S}=679$ nm) と大きい画分 ($\phi_{KL-L}=1019\pm144$ nm and $\phi_{OL-L}=1897$ nm) をそれぞれ選択した。乳化処理は、超音波ホモジナイザー (Branson S-450D マイクロチップソニケーター) を用いて、間欠運転で合計 2 分間処理した。ピッカリングエマルジョン中の液滴は、共焦点レーザー走査顕微鏡 (DMRXE, Leica) によって観察した。液滴サイズは、エマルジョンを所定量の水で希釈した後、レーザー回折式粒度分布測定 (Hydro 2000MU, Malvern) によって測定した。ピッカリングエマルジョンの相対的安定性の尺度として、2000 rpm で 2 分間遠心分離し、エマルジョン中で相分離した体積

を計測した。またエマルジョンサンプルを 48 時間凍結乾燥した後、液体窒素で凍結し SEM による観察も行った。

3 Results and Discussion

各種リグニン溶液 (クラフトリグニン, オルガノソルブリグニン, アルカリリグニン) 濃度, 0.5, 1, 2 % をエアロゾルフローリアクターに供した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1a は、F1 から F10 までのコレクターの各ステージで採取されたリグニン粒子の収率を示したもので、横軸は 31 nm から 7.8 μ m までのカットオフ径 (D50) に対応している。反応器を所定の時間運転した後の総収率は、消費された前駆体溶液を基準にして概ね 60 % 以上であった。リグニン (KL または OL) 溶液濃度の増加に伴い、カットオフ径の大きいステージ (F5~F10) で得られる粒子の収率が増加した (Fig. 1b)。この収率の増加は、前駆体溶液の濃度増加による見かけの粘度の変化に対応すると考えられる、生成される液滴のサイズが大きくなるためと考えられる。F1 から F10 までの各画分から採取した粒子について、1 % KL 前駆体溶液からのリグニン粒子の粒径と粒度分布を分析した (Fig. 1b)。この溶液濃度では、平均粒子径が 230~1900 nm の範囲で得られ、平均粒子径が小さくなるにつれて、粒度分布の広がりも大きくなった。リグニン濃度 1 % の KL または OL 前駆体溶液を選択して、得られる粒子についてさらなる解析を行った。Fig. 1c は 1 % リグニン溶液濃度から F5 および F8 として採取した KL および OL 粒子の SEM 画像を示した。KL と OL の固体粒子はともに真球状であり、表面は無孔質で滑らかであることがわかる。F4 および F8 の KL 粒子の表面電荷はゼータ電位でそれぞれ -39.4 ± 2 および -42 ± 1 mV となり、対応する画分の OL 粒子で測定した値 (F4 では -34.1 ± 1 mV, F8 では -38 ± 1 mV) と比較して、わずかにより大きな負の値を示した。Fig. 1d には KL 粒子の全画分の SEM 画像を示す。粒子分布についてはどの画分でも多分散性を示すが、平均粒子径には明確な変化が認められる。なお、AL 溶液を用いて合成したリグニン粒子でも同様の真球状の形態が確認されている。エアロゾルフロー法で得られた粒子の形態は、リグニン源 (クラフトリグニン, オルガノソルブリグニン, アルカリリグニン) の影響を受けず、どのリグニン種でも真球状で滑らかな表面を有した。このような球状粒子の形成は、液滴表面からの溶媒が蒸発する際の連続したプロセスによって説明できる¹⁵⁾。本系では、KL と OL はこれらのリグニンの良溶媒である DMF に溶解している。生成された液滴の表面には乾燥初期において溶媒の蒸発とともに高分子

の殻が形成される。液滴の内部に残っている溶媒は徐々に半径方向外側へと拡散していく。その結果、溶質は等方的に凝縮されることとなり、濃縮された液滴は乾燥した固体粒子へと変化する。Fig. 2はKL粒子 (Fig. 1dの画分F5)のTEM顕微鏡写真であり、均質な内部構造が形成され、完全な球形に固化していることがわかる。この粒子形成プロセスを応用し、エアロゾルフローリアクターの運転条件 (乾燥条件)を変化させることによって、粒子表面にしわ形成を誘導することができ、微細な凹凸構造を持つリグニン粒子の開発にも成功している¹⁶⁾。

エアロゾルフロー法で合成されたリグニン粒子の重要な特徴の1つに、極性および非極性溶媒に対する高い安定性が挙げられる。また広い温度変化や溶媒中でのせん断 (例えば、液体窒素市処理後の凍結乾燥、超音波プローブでの処理)にも耐性を示し、処理後もリグニン粒子の形態は変化することなく維持されることを確認している。上記の乾燥過程で起こるリグニン分子鎖の自己集合による高充填性と高凝集性が、優れた安定性の理由であると考えられ、様々なアプリケーションにおいて望ましい特性であると言える。

次にエアロゾルフロー法を用いて合成したリグニン粒子のピッカリングエマルションへの応用について述べる。本研究では、ピッカリングエマルションの安定性に影響を与える2つの重要な要因 (i) リグニン粒子の濃度、(ii) 粒径と多分散性に注目した。さらに、乳化時間が分散相 (油) を構成する液滴の大きさに与える影響についても評価した。油/水の体積比は1:1に固定し (油分体積率=0.5)、親水性の異なる2種の粒子タイプ (KLとOL) を使用した。またリグニン粒子の粒径の影響を調べるために、それぞれのリグニン粒子を「小」($\phi_{KL-s} = 356 \pm 14$ nm および $\phi_{OL-s} = 679$ nm) と「大」($\phi_{KL-l} = 1019 \pm 144$ nm および $\phi_{OL-l} = 1897$ nm) に定性的に分類したものをを用いた。また、エマルションの水相に対する粒子濃度も0.1~0.6 % (w/v) と変化させた。Fig. 3aは、KL粒子とOL粒子で安定化させたピッカリングエマルションの写真である。リグニンの自家蛍光を利用したエマルションの共焦点画像から、リグニン粒子が油 (分散相) と水 (連続相) の界面に位置または吸着して (Fig. 3b)、システムの総自由エネルギーを効果的に減少させている。これは、油-水界面の表面自由エネルギーが、粒子-油、粒子-水の差から得られるエネルギーよりも実質的に大きいためである¹⁷⁾。KL粒子を用いたO/Wエマルションの場合、数か月以上にわたって安定であり、相分離した部分の体積変化はほとんど認められなかった。KL粒子の濃度がわずか0.1 %の場合でも、粒子の大きさに関わらず、同様の結果が認められ、非常に安定

したエマルションを生成することが示された。

次にO/Wピッカリングエマルションに遠心力を印加し解乳化を促し、相分離した体積を計測することによって、合体に対する安定性を評価した。Fig. 3cにはKL粒子で安定化させたエマルションの遠心分離 (2000 rpm, 2分間) 後の体積分率の変化を示した。粒子濃度が0.1, 0.3, 0.6 %の場合、粒径の小さいKL粒子で保持されたエマルションの体積分率は、それぞれ0.48, 0.7, 0.7であった。高濃度 (0.6 %) で添加された小さいKL粒子 (KL-s) が、クリーム層の体積を最もよく保持していた。これは、粒子濃度が十分に高い場合、界面 (油/水) の被覆性が向上し、滴間の排水が効果的に制限されるためであると考えられる。また、過剰なリグニン粒子が連続相においてネットワークを形成して液滴を取り囲み、油滴からの排水を妨げ、合一を阻害している可能性もある。安定化粒子のサイズが小さいほど、油-水界面からの除去に必要なエネルギーは小さくなり、エマルションの安定性が低下すると報告されているが、本実験では、逆の傾向が見られた¹⁷⁾。この理由として、本系のリグニン粒子の粒径に多分散性が認められるため、油/水界面により高密度に吸着し、その結果、乳化液滴の合一が効果的に阻害されると推測される。

Fig. 4にはO/Wピッカリングエマルションの油滴を蛍光色素 (ナイルレッド) で染色し、蛍光顕微鏡で観察した結果を示す。予想通り、KL粒子の濃度によって、エマルション中の油滴の大きさに変化が認められ、KL粒子の濃度が高くなると、油滴のサイズが小さくなるのが見て取れる。具体的には、リグニン粒子濃度が0.1, 0.3, 0.6 %の場合、小さい粒子 (KL-s) で安定化させたエマルションの液滴の大きさは、それぞれ 17.2 ± 2.1 , 5.7 ± 0.2 , 5.3 ± 0.3 μm であった。同様に、より大きなサイズのKL粒子 (KL-l) では、粒子濃度が0.1, 0.3, 0.6 %の場合、 14.2 ± 1.7 , 7.8 ± 0.1 , 6.0 ± 0.1 μm の液滴サイズが得られ、同様な傾向がみられた (Fig. 4a, 4b)。また、油滴の粒度分布は、大きなサイズのKL粒子の場合を除いて単峰性であった (90 μm 以上の小さなピークは、リグニン粒子の凝集に由来するものと思われる)。油-水界面の安定化に及ぼす粒子濃度の影響は、吸着のキネティクスによって説明できる。乳化のプロセスにおいて、粒子濃度が高いほど油-水界面への粒子の移動が速くなり、その結果、高い安定性と液滴サイズのより小さいエマルションが得られる。また、エマルションの体積分率は、一貫してリグニン粒子の濃度が高いほど大きくなることが示された。

Fig. 4cは乳化処理時間を18秒に短縮して得られたエマルションの油滴を示している。KL粒子の大きさ (KL-

Fig. 1 (a) Histograms with fractional yield of kraft (KL, top) and organosolv (OL, bottom) lignin particles produced in the aerosol flow reactor unit from lignin solution of different concentration. (b) Particle distribution and mean diameter of the 1% kraft lignin precursor solution. (c) SEM micrographs are compared for solid lignin spheres fractions synthesized by aerosol flow of OL: F_5 (left) and F_8 (right). Scale bar is 2 μm . (d) SEM micrographs of KL particles to illustrate the change in particle size with fraction number F_i (also shown as a plot for average size in b). Scale bar is 2 μm

Fig. 2 TEM micrograph of KL solid particles from the F_5 fraction. Scale bar = 200 nm.

Fig. 3 (a) Photograph of kerosene-in-water Pickering emulsions (oil volume fraction=0.5) stabilized with KL particles of two different sizes ($\phi_{KL-s} = 356$ and $\phi_{KL-l} = 1019$ nm) at particle concentrations from 0.1 to 0.6 %, as noted. (b) Auto-fluorescence images of KL particles adsorbed at the oil-water interface in a Pickering emulsion containing 0.3 % of ϕ_{KL-s} particles (no fluorescence dye was applied). The circles are drawn as a guide to the eye. (c) Fraction of emulsion volume retained after centrifugation of the indicated Pickering system initially stabilized with small (open bars) and large particles (filled bars) and at different particle concentrations.

Fig. 4 (a) Confocal micrograph of kerosene-in-water Pickering emulsions (oil volume fraction=0.5) stabilized with KL particles with different size (upper, $\phi_{KL-s} = 356 \pm 14$ nm and bottom, $\phi_{KL-l} = 1019 \pm 144$ nm) and given particle concentration (0.1–0.6 %) after 1 min emulsification. Scale bar = 40 μm . (b) The oil droplet size distribution is also displayed for emulsions stabilized by the KL particles, left, ϕ_{KL-s} and right ϕ_{KL-l} (0.3 and 0.6 % concentration). (c) Decreasing the emulsification time (18 s) resulted in an increased size of oil phase droplets and a wider size distribution.

Fig. 5 SEM micrographs of freeze-dried KL particle-stabilized O/W Pickering emulsions after freezing in liquid nitrogen. The micrographs were taken from the same sample at different locations. The emulsion was stabilized with the KL particles ($\phi_{KL-s} = 356 \pm 14$ nm) at 0.3 % concentration.

s, KL-I) や濃度にかかわらず、乳化時間を短くすると、油滴の平均サイズと多分散性が増加した。この挙動についても、吸着のキネティクスから説明でき、乳化過程の攪拌によって、リグニン粒子の油-水界面への移動が促進され、界面に露出する面積が大きくなり、界面張力が低下する。このため、乳化時間を長くすることによって、液滴サイズは小さくなると考えられる。

Fig. 5 は、エマルションのクリーム層を凍結乾燥し撮影した SEM 画像である。この画像からわかるように、多分散性の KL 粒子は球状の液滴の周囲に密集した層として集まり、油/水界面に特徴的な粗さをもたらしている^{18, 19)}。このような表面形態は、油/水界面において隣接する固体粒子間での毛管相互作用を促進し、これにより、クリーミングや合一に対するエマルジョンの安定性を著しく高めていると考えられる。

OL 粒子で安定化させた O/W ピッカリングエマルションでは、油滴の凝集が観察され、KL 粒子を用いた系と比較してエマルションの安定性は低いことがわかった。詳細は原著論文を参照されたい²⁰⁾。

4 Conclusions

エアロゾルフローリアクターを用いた真球状リグニン粒子の高生産的合成法を実証した。この合成法では、コレクター数（フラクション）、リグニン源、前駆体溶液の濃度に応じて、 ~ 30 nm ~ 2 μ m の範囲で粒子を分画することができた。リグニン源としては、クラフトリグニン、アルカリリグニン、オルガノソルブリグニンなどに柔軟に対応できるため、リグニン種に応じた粒子の表面エネルギーや電荷を変化させることが可能となる。合成されたリグニン粒子は、高せん断下での鉱物油または水との再分散試験、および加熱または凍結に対して、高い安定性を示した。得られたリグニン粒子は、O/W ピッカリングエマルションの安定化に有効的であることが示

された。このエマルションの安定性は、リグニン粒子の粒子径、粒度分布、粒子濃度、三相接触角に依存することが明らかとなった。本エアロゾルフロー法によるリグニン粒子合成に対する技術経済評価を実施した結果、使用する原材料や合成条件に応じて、製造コストは 870 $\sim$ 1170 USD / t と推定された²¹⁾。本リグニン粒子はその特性だけでなく、経済的にも有益であり、生体由来の新しい機能性材料として、環境問題の解決に貢献するものと期待される。

謝辞

本研究の一部は本研究は JSPS 科研費 JP19K23688 および 21K05156 (MA), the Academy of Finland through its Centres of Excellence programme (2014-2019), “Molecular Engineering of Biosynthetic Hybrid Materials Research” (HYBER), の助成を受けたものです。分析機器は、Aalto University at OtaNano-Nanoscience Center にて実施されました。

文 献

- 1) Sharifi, S.; Behzadi, S.; Laurent, S.; Forrest, M. L.; Stroeve, P.; Mahmoudi, M. Toxicity of nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2323-2343 (2012). <https://doi.org/10.1039/c1cs15188f>.
- 2) Nel, A.; Xia, T.; Mädler, L.; Li, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* **311**, 622-627 (2006).
- 3) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3941-3994 (2011).
- 4) Zhu, J.Y.; Agarwal, U.P.; Ciesielski, P.N.; Himmel, M.E.; Gao, R.; Deng, Y.; Morits, M.; Österberg, M. Towards sustainable production and utilization of plant-biomass-based nanomaterials: A review and analysis of recent developments. *Biotechnol. Biofuels* **14**, 114 (2021). <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01963-5>.
- 5) Barakat, A.; Gaillard, C.; Lairez, D.; Saulnier, L.; Chabbert, B.; Cathala, B. Supramolecular organization of heteroxylan-dehydrogenation polymers (synthetic lignin) nanoparticles. *Biomacromolecules* **9**, 487-493 (2008).
- 6) Nevárez, L.A.M.; Casarrubias, L.B.; Celzard, A.; Fierro, V.; Muñoz, V.T.; Davila, A.C.; Lubian, J.R.T.; Sánchez, G.G. Biopolymer-based nanocomposites: Effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, 45006 (2011).
- 7) Popa, V.I.; Capraru, A.-M.; Grama, S.; Malutan, T. Nanoparticles based on modified lignins with biocide properties. *Cellul. Chem. Technol.* **45**, 221 (2011).
- 8) Lievonon, M.; Valle-Delgado, J.J.; Mattinen, M.-L.; Hult, E.-L.; Lintinen, K.; Kostianen, M.A.; Paananen, A.; Szil-

- vay, G.R.; Setälä, H.; Osterberg, M. A simple process for lignin nanoparticle preparation. *Green Chem.* **18**, 1416-1422 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5GC01436K>.
- 9) Nypelö, T.E.; Carrillo, C.A.; Rojas, O.J. Lignin supracolloids synthesized from (W/O) microemulsions: Use in the interfacial stabilization of Pickering systems and organic carriers for silver metal. *Soft Matter* **11**, 2046-2054 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4SM02851A>.
- 10) Patel, C.M.; Chakraborty, M.; Murthy, Z.V.P. Fast and scalable preparation of starch nanoparticles by stirred media milling. *Adv. Powder Technol.* **27**, 1287-1294 (2016).
- 11) Luo, X.; Zeng, J.; Liu, S.; Zhang, L. An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres. *Bioresour. Technol.* **194**, 403-406 (2015).
- 12) Jung, H. J.; Sohn, Y.; Sung, H.G.; Hyun, H.S.; Shin, W.G. Physicochemical properties of ball milled boron particles: Dry vs. wet ball milling process. *Powder Technol.* **269**, 548-553 (2015).
- 13) Deng, Y.; Zhao, H.; Qian, Y.; Lü, L.; Wang, B.; Qiu, X. Hollow lignin azo colloids encapsulated avermectin with high anti-photolysis and controlled release performance. *Ind. Crops Prod.* **87**, 191-197 (2016).
- 14) Raula, J.; Eerikäinen, H.; Lähde, A.; Kauppinen, E.I. Aerosol flow reactor method for the synthesis of multicomponent drug nano- and microparticles. in *Nanoparticulate Drug Delivery Systems*. CRC Press, pp. 111-128 (2007).
- 15) Raula, J.; Eerikäinen, H.; Kauppinen, E.I. Influence of the solvent composition on the aerosol synthesis of pharmaceutical polymer nanoparticles. *Int. J. Pharm.* **284**, 13-21 (2004).
- 16) Kämäräinen, T.; Ago, M.; Seitsonen, J.; Raula, J.; Kauppinen, E.I.; Ruokolainen, J.; Rojas, O.J. Harmonic Analysis of surface instability patterns on colloidal particles. *Soft Matter* **14**, 3387-3396 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8SM00383A>.
- 17) Binks, B.P. Particles as surfactants—Similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 21-41 (2002).
- 18) Pal, R. A new linear viscoelastic model for emulsions and suspensions. *Polym. Eng. Sci.* **48**, 1250-1253 (2008).
- 19) Desmond, K.W.; Weeks, E.R. Influence of particle size distribution on random close packing of spheres. *Phys. Rev. E* **90**, 22204 (2014).
- 20) Ago, M.; Huan, S.; Borghei, M.; Raula, J.; Kauppinen, E.I.; Rojas, O.J. High-throughput synthesis of lignin particles (~30 nm to ~2000 nm) via aerosol flow reactor: Size fractionation and utilization in Pickering emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 23302-23310 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07900>.
- 21) Abbati de Assis, C.; Greca, L.G.; Ago, M.; Balakshin, M.Y.; Jameel, H.; Gonzalez, R.; Rojas, O.J. Techno-economic assessment, scalability, and applications of aerosol lignin micro- and nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 11853-11868 (2018). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02151>.