



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Vehnänkorren delignifointi DES-käsittelyillä ja
jatkojalostus nanoselluloosaksi**

Samu Tuomivaara

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Marraskuu 2017



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Vehnänkorren delignifointi DES-käsittelyillä ja
jatkojalostus nanoselluloosaksi**

Samu Tuomivaara

Ohjaaja(t): Terhi Suopajarvi

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Marraskuu 2017

TIIVISTELMÄ

OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Tuomivaara, Samu Herman		Työn ohjaaja yliopistolla Suopajarvi T, TKT	
Työn nimi Vehnänkorren delignifointi DES-käsittelyillä ja jatkojalostus nanoselluloosaksi			
Opintosuunta Bioprosessitekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Marraskuu 2017	Sivumäärä 19 s
<p>Tiivistelmä</p> <p>Laadukkaan nanoselluloosan valmistus vaatii selluloosakuitujen delignifoinnin, joka on perinteisesti toteutettu emäksisissä olosuhteissa. Nanosellun fibrilloinnissa esikäsittely mekaanista hajotusta varten on tehty emäksen tai hapon aiheuttamalla hydrolyysillä tai selluloosaa hajottavilla entsyymeillä, minkä seurauksena kuituseinämän rakenne löystyy. Maatalouden jätejakeiden eli vehnänkorren kaltaisten nonwood-massojen hankala käytettävyys perinteisessä sellunkeittoprosessissa luo tarpeen uudelle delignifointiprosessille. Suhteellisen uudet DES-liuokset eli syväeutteiset liuottimet ovat mahdollisesti ratkaisu puhtaamman ligniinijakeen saantiin nonwood-massoista ja ligniinin poistoon viljelykasvien jätejakeista ympäristöystävällisesti ja halvasti. Työssä käytetty vehnänkorsi on hyvin yleistä nonwood-kuitua, jonka pitäisi olla tulevaisuudessa käytetyin nanoselluloosan raaka-aine. Nonwood-biomassaa saadaan maatalousjätteenä, joten se on halpaa ja runsasta eikä vie tuotantoa pois hyöty- ja ruokakasveilta.</p> <p>Työssä tutkittiin eri luonnonhapoista muodostettujen DES-liuosten tehokkuutta ja soveltuvuutta vehnänkorren delignifointiin ja nanoselluloosan valmistukseen. Vehnänkorta sekoitettiin DES-liuoksessa ja lämmitettiin öljyhauteessa eri lämpötiloissa sekä ajoissa, jonka jälkeen kiinteä massa erotettiin liuottimesta sentrifugoimalla ja suodattamalla. Lopuksi ligniiniä pyrittiin erottamaan DES-liuoksesta. Tuloksia analysoitiin gravimetrisesti punnitsemalla vehnänkorren massa ennen käsittelyä ja sen jälkeen. Myös erotetun ligniinin massa punnittiin.</p> <p>Tulosten perusteella sekä aika että lämpötila vaikuttivat vahvasti jäännösmassan määrään ja eri hapoista valmistetut DES-liuokset tehosivat vaihtelevin määrin. Lyhyessä ajassa lämpötilalla oli eniten merkitystä. Mitä suurempi lämpötila ja mitä pitempi keittoaika, sitä parempi delignifointi saatiin aikaiseksi.</p> <p>Gravimetrinen analyysi ei ole riittävän hyvä metodi luotettavien tulosten saamiseksi, joten jatkotutkimuksissa pitäisi mitata liuotettujen massojen selluloosapitoisuus. Lisäksi jatkossa tulisi testata laajempi valikoima eri DES-liuoksia.</p>			
Muita tietoja .			

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	5
2 KIRJALLISUUSKATSAUS	6
2.1 Nonwood-massat	6
2.2 DES-liuokset	7
2.3 Nanoselluloosat	10
3 TUTKIMUKSEN SUORITTAMINEN	12
4 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET	15
5 YHTEENVETO	17
LÄHDELUETTELO	18

LIITTEET

1 JOHDANTO

Maailman runsaimmasta biopolymeeristä eli selluloosasta valmistettavat nanoselluloosat ovat todennäköisesti tulevaisuudessa yksi käytetyimmistä raaka-aineista uusiutuvien materiaalien valmistukseen. Laadukkaan nanoselluloosan valmistus vaatii selluloosakuitujen delignifioinnin, joka on perinteisesti toteutettu emäksisissä olosuhteissa. Nanosellun fibrilloinnissa esikäsittely mekaanista hajotusta varten on tehty emäksen tai hapon aiheuttamalla hydrolyysillä tai selluloosaa hajottavilla entsyymeillä, minkä seurauksena kuituseinämän rakenne löystyy. Maatalouden jättejakeiden eli vehnänkorren kaltaisten nonwood-massojen hankala käytettävyys perinteisessä sellunkeittoprosessissa luo tarpeen uudelle delignifointiprosessille. Suhteellisen uudet DES-liuokset eli syväeutekitiset liuottimet ovat mahdollisesti ratkaisu puhtaamman ligniinijakeen saantiin nonwood-massoista ja ligniinin poistoon viljelykasvien jättejakeista ympäristöystävällisesti ja halvasti. Työssä käytetty vehnänkorsi on hyvin yleistä nonwood-kuitua, jonka pitäisi olla tulevaisuudessa käytetyin nanoselluloosan raaka-aine. Nonwood-biomassaa saadaan maatalousjätteenä, joten se on halpaa ja runsasta eikä vie tuotantoa pois hyöty- ja ruokakasveilta. (Jiménez & Rodriguez 2010)

DES-liuoksia on helppo valmistaa kahdesta tai useammasta komponentista ilman erityisiä puhdistusvaiheita ja sen lisäksi DES-liuokset ovat helposti saatavilla biopohjaisista, halvoista ja enimmäkseen myrkyttömistä materiaaleista. Niiden biohajoavuus, vähäiset höyrypäästöt ja suhteellisen alhainen myrkyllisyys tekee DES:stä lupaavan liuottimen ympäristöystävälliseen ja kestäväan materiaalituotantoon. (Sirviö et al. 2015)

Työssä tutkittiin eri luonnonhapoista muodostettujen DES-liuosten tehokkuutta ja soveltuvuutta vehnänkorren delignifointiin ja nanoselluloosan valmistukseen. Vehnänkortta sekoitettiin DES-liuoksessa ja lämmitettiin öljyhautessa eri lämpötiloissa sekä ajoissa, jonka jälkeen kiinteä massa erotettiin liuottimesta sentrifugoimalla ja suodattamalla. Lopuksi ligniinikin pyrittiin erottamaan DES-liuoksesta.

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 Nonwood-massat

Nonwood-massat ovat nimensä mukaisesti ei-puuperäisiä lignoselluloosasta koostuvia biomassoja, joiden nonwood-kuidut eroavat ominaisuuksiltaan ja saatavuudeltaan merkittävästi puukuiduista. Merkittävimmät nonwood-kuidun lähteet ovat viljelykasvien oljet, sokeriruokojäte eli bagassi sekä bambu. Nonwood-massoja käytetään perinteisesti sellu- ja paperiteollisuudessa puun tilalta suurissa viljakasvien tuottajamaissa kuten Kiinassa, ja sen lisäksi niistä tuotetaan biopolttoaineita erilaisten mekaanisten, termokemiallisten ja biokemiallisten käsittelyjen jälkeen. Nonwood-kuitujen huonoja puolia ovat hankaluudet keräyksessä, kuljetuksessa ja varastoinnissa sekä niiden piioksidipitoisuus, joka hankaloittaa niiden kemiallista talteenottoa. Niiden vahvuuksia sen sijaan ovat helppo sulputus ja kuidutus sekä niistä saatavan kuidun ja massan korkea laatu. Tämä johtuu osittain siitä, että nonwood-kuitujen ligniinipitoisuus ja aktivointienergia ovat paljon alhaisempia kuin puukuiduilla, jolloin delignifointi on helpompaa ja vaatii vähemmän kemikaaleja. (Ashori 2006; Sun & Yuan 2010)

2.1.1 Nonwood massojen ominaisuudet

Puumassat ja nonwood-massat koostuvat molemmat kolmesta pääaineesta, joita ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Massojen sanotaan koostuvan kuiduista, koska kasvien soluseinän runsainta kemiallista rakenneosaa edustava selluloosa on pitkien selluloosaketjujen muodossa, jotka vierekkäin samansuuntaisina muodostavat mikrofibrilleiksi kutsuttuja kimppuja. Hemiselluloosat ovat lyhyitä ja haarautuneita heterogeenisiä polysakkaridiketjuja, jotka pitävät mikrofibrillejä yhdessä. Ligniini on erittäin haarautunut polyfenoli, joka vahvistaa selluloosa- ja hemiselluloosaketjujen kiinnittymistä toisiinsa eli toimii niin sanotusti liimana kuitujen välissä. Nonwood-massojen erityiset kuituominaisuudet johtuvat näiden kolmen pääaineen pitoisuuksien ja laadun eroista verrattuna puukuituihin sekä mikrofibrillien sijoittumisesta erilaisiin tasoihin riippuen fibrillien haarojen kulmista. Nämä fibrillien kulmat ja kerrosten paksuudet määrittävät kuitujen mekaanisia ominaisuuksia. (Madsen & Gamstedt 2013)

Prosessoimattomien nonwood-kuitujen selluloosapitoisuus on usein 20% suurempi kuin puukuiduilla eli nonwood-kuitujen hemiselluloosa- ja ligniinipitoisuudet ovat myös pienempiä. Ligniinipitoisuus on nonwood-kuiduilla useimmiten viiden prosentin luokkaa, kun sen sijaan puilla se on lähempänä kolmeakymmentä. Kemiallisessa koostumuksessa ominaisuuksiin vaikuttaa myös selluloosan kiteisyys, joka on nonwood-kuiduilla hyvin korkea 90-95 massaprosenttia. Mekaanisiin ominaisuuksiin vaikuttavat mikrofibrillien kulmat ovat eri nonwood-kuiduilla tasaisesti 6-10 asteen luokkaa. (Madsen & Gamstedt 2013)

Nonwood-kuitujen hyviä ominaisuuksia puukuituihin verrattuna ovat korkea tuottavuus ja saanto, korkea selluloosapitoisuus ja -kiteisyys, pienet mikrofibrillien kulmat ja niiden antamat mekaaniset ominaisuudet sekä kuitujen suhteellinen pituus, jonka ansiosta niiden suuntautumista voidaan säätää ja lankaa kutoa kuiduista helposti tekstiiliteollisuudessa. Sen lisäksi kuidut ovat uusiutuvia, biohajoavia, kevyitä ja halpoja, kuten muutkin luonnonkuidut. (Madsen & Gamstedt 2013)

2.2 DES-liuokset

Syväeutektitiset liuottimet eli DES:t (deep eutectic solvents) ovat suhteellisen uusi luokka kemikaaleja, jotka voivat toimia liuottimina, reagensseina ja katalyytteinä. Syväeutektitiset liuottimet usein luokitellaan ionisiksi nesteiksi niiden samankaltaisten ominaisuuksien takia, mutta ne voidaan muodostaa myös ei-ionisista yhdisteitä. DES syntyy yleensä yhdistämällä vetysidoksen vastaanottajana toimiva kvaternäärinen ammonium- tai fosfoniumhalidisuola (kationi) ja vetysidoksen luovuttajana toimiva molekyyli kuten urea, glyseroli tai etyleeniglykoli. DES:n yksi tärkeimmistä ominaisuuksista on liuoksen alhainen sulamispiste verrattuna vetysidoksen luovuttajan ja -vastaanottajan yksittäisiin sulamispisteisiin, joka johtuu vahvojen vetysidosten kyvystä estää komponenttien kiteytyminen. (Sirviö et al. 2015)

DES-liuokset ja niiden sovellukset ovat herättäneet kiinnostusta ympäri maailman, koska niillä on monia vahvuuksia verrattuna ionisiin nesteisiin. DES-liuoksia on helppo valmistaa kahdesta tai useammasta komponentista ilman erityisiä puhdistusvaiheita ja sen lisäksi DES-liuokset ovat helposti saatavilla biopohjaisista, halvoista ja enimmäkseen myrkyttömistä materiaaleista. DES-liuokset voivat olla myrkyllisempiä kuin liuoksen yksittäiset komponentit, mutta niiden biohajoavuus, vähäiset höyrypäästöt ja suhteellisen alhainen myrkyllisyys tekee DES:stä lupaavan liuottimen ympäristöystävälliseen ja kestäväan materiaalityöntöön. (Sirviö et al. 2015)

2.2.1 DES-liuosten käyttökohteet

DES-liuoksia käytetään lignoselluloosan delignifioinnin ja entsyymattisen hydrolyysin tehokkuuden parantamiseen, koska lignoselluloosan monimutkainen rakenne vastustaa kemiallista ja biologista muokkausta. Muita käyttökohteita ovat muun muassa metallien päällystäminen, sähkökiillotus ja uutto sekä ioniterminen synteesi ja kaasun adsorptio. (Smith et al. 2014)

DES-liuoksia voidaan myös käyttää katalyyttien auttamiseen väliaineena reagoivien aineiden ja katalyyttien kanssa. Tässä DES-liuosten vahvuuksia ovat helppo erotus ja käsittely sekä niiden kyky stabilisoida nanohiukkasia ja immobilisoida homogeenisiä katalyytteja. DES-liuokset ovat myös halpoja ja kierrätettäviä väliaineita. Esimerkiksi koliinikloridin ja urean muodostamaa DES-liuosta on käytetty kanelihapon synteisiin Perkin reaktiossa ja sen lisäksi kromoforien synteisiin Knoevenagelin reaktiossa. (Zhang et al. 2012)

Sähkökemiallisia käyttökohteita DES-liuoksille ovat esimerkiksi sähkökemiallinen saostus ja elektrolyysi. Sähkökemiallisessa saostuksessa DES-liuosten avulla voidaan funktionalisoida pintoja esimerkiksi valoaktiivisiksi puolijohteiksi, korroosionkestäviksi sekä magneettisiksi. Erilaisilla DES-liuoksilla voidaan päällystää monipuolisesti metalleja. Koliinikloridin ja urean yhdistelmällä voidaan sähkökemiallisesti saostaa muun muassa kuparia, nikkeliä, samariumia, galliumia ja sinkkiä. Elektrolyytinä DES-liuoksia on käytetty väriaineherkistetyissä aurinkopaneeleissa, joissa koliinikloridista ja glyserolista muodostettu DES toimii lupaavasti. (Zhang et al. 2012)

2.2.2 DES-liuosten käyttö selluloosamateriaalien muokkauksessa

DES-liuos erottaa biomassoissa lignoselluloosan komponentteja toisistaan ja saamalla näin sen polysakkaridit paremmin reagoiviksi. DES-liuoksia käytetään massoihin yhdistämällä ensin syväeutektisen liuoksen muodostavat aineet kuten koliinikloridi ja karboksyylihappo, lämmittämällä ne noin +100 °C:seen ja sekoittamalla kunnes syntyy kirkas syväeutektinen liuos. Sen jälkeen lisätään liuokseen lignoselluloosamassa, jota sekoitetaan DES-liuoksessa tietyssä lämpötilassa tietty aika. Lopuksi seos laimennetaan ja sentrifugoidaan, jolloin saadaan selville liuenneen kuidun määrä ja ligniinipitoisuus. (Zhang et al. 2016)

Koliinikloridiin perustuvat DES-liuokset ovat hyviä selluloosan muokkaukseen, koska ne reagoivat vahvasti glykosidisten yksiköiden hydroksyyliiryhmiin, jolloin polymeeriketjujen vuorovaikutukset heikkenevät ja polymeeri pehmenee. (Smith et al. 2014)

DES-liuoksia käytetään nanosellujen valmistuksessa selluloosien muokkauksyvyn takia. Ne paisuttavat ja hajottavat selluloosan rakennetta, mikä on huomattu tutkimuksissa kuitujen levenemisenä. DES-esikäsitteily ei ole myöskään hajottanut selluloosan molekyyliketjujen rakennetta merkittävästi, toisin kuin hapetus- ja entsyymikäsitteilyillä. On kuitenkin huomattu, että hemiselluloosa saattaa liueta DES-käsitteilyssä, mikä ei ole aina toivottu lopputulos. Rakenteiden hajoaminen saa aikaan myös ligniinin erottumisen kuiduista liuottimeen, jolloin delignifioinnin jälkeen se voidaan ottaa talteen DES-liuoksesta. DES-esikäsitteilyn jälkeen kuidut liuotetaan vesiperäisiin suspensioihin ja fibrilloidaan mikrofluidisaattorilla nanoselluloosaksi suurilla painevaihteluilla. DES-esikäsitteilyn on todettu helpottavan selvästi fluidisointia ja kuitujen hajoamista nanoselluloosaksi. (Li et al. 2017)

2.3 Nanoselluloosat

Selluloosa on maailman runsain biopolymeeri ja merkittävin nanorakenteiden edustaja kasviperäisissä materiaaleissa sekä toimii hallitsevana kasvirakenteiden tukiaineena. Selluloosakuidut ovat mikrofibrillien nippuja, joissa selluloosamolekyylit ovat aina biosyntetisoituna nanokokoisten fibrillien muodossa. Nanoselluloosakuidut ovat kuituja, joiden halkaisija on yhtä suuri tai pienempi kuin 100 nanometriä ja yksi niiden tärkeimmistä ominaisuuksista on suuri pinta-alan saatavuus massayksikköä kohden. Nanokuitujen suuri pinta-ala mahdollistaa useiden erilaisten funktionaalisten ryhmien, absorboituneiden molekyylien, ionien, katalyyttisten osien ja nanomittaisten partikkelien liittymisen tai irrottautumisen. Maatalouden viljelykasvien jäämät ovat yksi arvokkaimmista luonnollisen nanoselluloosakuidun lähteistä ja sen lisäksi viljelykasvien kuiduissa selluloosan mikrofibrillit ovat löysemmin kiinni primäärisessä soluseinässä kuin puuperäisten materiaalien sekundäärisessä seinässä, joten nanoselluloosan tuottaminen nanofibrillaatiolla viljelykasvien jäämistä vaatii vähemmän energiaa kuin puuperäisten materiaalien nanofibrillaatio. (Thomas S. et al. 2011, s. 26-28)

2.3.1 Nanoselluloosien valmistus

Nanofibrilloitua selluloosaa valmistetaan yleensä luonnollisista selluloosakuiduista entsymaattisten tai kemiallisten esikäsittelyjen jälkeen mekaanisella hajottamisella, joka tapahtuu esimerkiksi mikrofluidisaattorin avulla. Nanoselluloosan mekaaninen valmistus vaatii paljon energiaa ja hajottavia voimia, joten esikäsittelyjen tarkoituksena on parantaa nanofibrillaation tehokkuutta ja vähentää siihen tarvittavaa energiankulutusta. Kemiallisen muokkauksen avulla nanofibrillien pintaan voidaan myös lisätä haluttuja ominaisuuksia, jolloin nanoselluloosaa voi käyttää esimerkiksi jäteveden käsittelyssä, flotaatiossa ja flokkulaatiossa. (Sirviö et al. 2015)

Mekaanisen käsittelyn tavoitteena on erottaa nanoselluloosafibrillit soluseinien muusta rakenteesta vahingoittamatta selluloosaa. Mekaaniseen erotukseen kuuluu muun muassa jauhaminen, korkeapaineinen homogenisointi, ja mikrofluidisointi. Jauhamiseen käytetään yleensä levyjauhinta, jossa kuitususpensiota jauhetaan levyjen välissä, jolloin kuitujen rakenne ja koko muuttuvat. Homogenisoinnissa ja mikrofluidisoinnissa

selluloosavesisuspensio hajotetaan suurten paineenmuutoksien avulla, jolloin leikkaus- ja iskuvoimien seurauksena syntyy runsaasti nanoselluloosafibrillejä. (Jonoobi, M. et al. 2015)

Kemiallisen esikäsitteilyn tarkoitus on vähentää mekaanisen hajottamisen vaatimaa energiaa, ja se tehdään ennen mekaanista hajotusta. Syväeutektiset liuottimet ovat suhteellisen uusi esikäsitteilymenetelmä, mutta sitä ennen on käytetty onnistuneesti esimerkiksi TEMPO- ja periodaattimenetelmiä nanofibrillaation esikäsitteilyä tai happokäsittelyä rikkihapolla nanokiteiden muodostuksessa. Vahvasti happamat olosuhteet aiheuttavat selluloosan hydrolysoinnin, jolloin sen pinnalla olevat hydroksyyli-ryhmät esteröityvät. Syntyy nanoselluloosakiteitä, joiden pinnalla on runsaasti negatiivisesti varautuneita sulfaattiryhmiä. Tämä kemiallinen käsittely esimerkiksi saa aikaan vähemmän agglomeroitumista ja flokkulaatiota, kun nanoselluloosakiteet ovat vesipitoisessa liuoksessa. (Jonoobi, M. et al. 2015)

2.3.2 Nonwood-massojen käyttö nanoselluloosien raaka-aineena

Nanoselluloosaa voi valmistaa monipuolisesti erilaisista maanviljelykasvien nonwood-massoista. Kyseessä olevat raaka-aineet ovat yleensä maanviljelyjätettä ja sivutuotteita eikä hyödyllistä ravintoa. Käytetyimmät kasvit ovat vuosittaisia kasveja kuten hamppu ja pellava, tai riisin- ja vehnänviljelyn syömäkeltottomia osia kuten vehnänkorsi. Näiden kasviperäisten raaka-aineiden ominaisuudet eroavat merkittävästi puuperäisestä raaka-aineesta. Viljelyjätteen ligniini- ja hemiselluloosapitoisuudet ovat paljon alempia kuin puuaineksella, minkä seurauksena niistä voi valmistaa nanoselluloosaa eri tavoilla ja nonwood-massoista valmistetulla nanoselluloosalla on erilaiset ominaisuudet puuperäiseen nanoselluloosaan verrattuna. Nonwood-massoista valmistetun nanoselluloosan kiteisyys ja lämpöominaisuudet vaihtelevat eri kasvilajeilla, mutta yleisesti sen selluloosapitoisuus on korkeampaa kuin puuperäisellä, eli se on puhtaampaa. Toisaalta puuperäisen nanoselluloosan ligniini- ja hemiselluloosapitoisuus voi parantaa sen mekaanista kestävyyttä ja rajaominaisuuksia. Puuperäiset nanoselluloosakiteet soveltuvat myös paremmin polymeerinanokomposiitteihin, koska niiden kiteisyys on sopivalla tasolla. (Jonoobi, M. et al. 2015)

3 TUTKIMUKSEN SUORITTAMINEN

Tutkimuksen kokeet suoritettiin Oulun yliopiston kuitu- ja partikkelitekniikan laboratoriossa noin kahden viikon aikana. Delignifioitava vehnänkorsi oli Biocoden näyte Chilestä.

Kokeet suoritettiin lämmittämällä öljyhaude haluttuun lämpötilaan termoregulaattorilla ja sekoittamalla dekanterilasissa ollutta DES-liuoksen ja vehnämassan seosta samassa lämpötilassa 3, 6 tai 8 tuntia.

Ensin DES-liuokset valmistettiin punnitsemalla koliinikloridia ja luonnonhappoa dekanterilasiin oikeassa moolisuhteessa koesuunnitelman taulukon mukaan, jonka jälkeen yhdisteitä sekoitettiin lämpöhauteessa, kunnes saatiin kirkas DES-liuos. Sitten mitattiin 3 grammaa (abs) vehnämassaa ja lisättiin se DES-liuokseen. Vehnämassan lisäksi dekanterilasiin lisättiin 5 grammaa vettä ennen sekoituksen aloittamista. Seosta sekoitettiin lämpöhauteessa taulukon mukaisessa lämpötilassa ja ajassa, jonka jälkeen dekanterilasi poistettiin lämpöhauteesta, lisättiin seokseen 40-50 millilitraa etanolia ja annettiin jäähtyä ulkona lämpöhauteesta.

Jäähtymisen jälkeen seos huuhdottiin etanolin avulla 50 millilitran sentrifuugiputkiin, jonka jälkeen massaa erotettiin etanoli-DES-liuoksesta sentrifugoimalla sitä 10 minuutin ajan 10000 kierrosta minuutissa. Sentrifuugin lämpötilaksi asetettiin +4 celciusta, joka helpotti sentrifugoinnin jälkeistä nesteen ja kiinteän massan erotusta.

Ensimmäisen sentrifugoinnin jälkeen putkista kaadettiin varovasti nestemäinen, etanolia, DES-liuosta ja mahdollisesti ligniiniä sisältävä osa uuteen dekanterilasiin ja putkien kiinteä massa pestiin etanolilla toisen kerran uusiin sentrifuugiputkiin toista sentrifugointia varten, joka suoritettiin samoilla asetuksilla. Toisen sentrifugoinnin jälkeen kaadettiin taas nestemäinen osa sille tarkoitettuun dekanterilasiin ja kiinteä pesty vehnämassa otettiin talteen vesipesua ja kuivaamista varten. Nestemäiseen etanolin, DES-liuoksen ja ligniinin seokseen lisättiin deionisoitua vettä ligniinin saostamiseksi ja jätettiin odottamaan riittävää saostumista.

Vehnämässä pestiin kiehuvalle vedelle useaan kertaan suodatinpaperin läpi imuun, kunnes epäpuhtauksia lähti riittävästi pois. Sen jälkeen massa jätettiin kuivumaan imuun, kunnes se oli riittävän kuivaa punnittavaksi ja erotettavaksi suodatinpaperista kuiva-ainepitoisuuden mittaamiseksi. Vehnämässä erotettiin suodatinpaperista muovipusseihin mahdollisimman hyvin tulevaa analyysiä varten.

Nestemäisestä etanolin, DES-liuoksen ja ligniinin seoksesta erotettiin ligniini saostumisen jälkeen sentrifugoimalla ja pesemällä erotuksen jälkeen jäänyt kiinteämpi ligniiniä sisältävä massa 10:1 vesi-etanoliliuoksella useaan kertaan huolellisesti putkista alumiiniastian, joka kuivatettiin lämpökaapissa lopulliseen punnittavaan muotoon. Ligniininäytteet siirrettiin punnitsemisen jälkeen alumiiniastiasta muovisiin näyteputkiin analyysiä varten.

Seuraavassa taulukossa on saadut jäännösmassat ja ligniinit eri DES-liuoksilla annetuissa lämpötiloissa ja ajoissa. Käytetyt hapot olivat omenahappo (malic), maitohappo (lactic ja lactic5, jossa 5:1 happoa), glutaarihappo (glutaric) sekä levuliinihappo (levulic). Lactic5-seoksesta ei ole 140 ° C -dataa, koska maitohappo loppui laboratoriossa kesken.

Taulukko 1. Jäännösmassat ja ligniinit.

Lämpötila (°C)	Aika (h)	Malic		Lactic		Glutaric		Levulic		Lactic5	
		jäännösm. (g)	Ligniini(g)	jäännösm. (g)	Ligniini(g)	jäännösm. (g)	Ligniini(g)	jäännösm. (g)	Ligniini(g)	jäännösm. (g)	Ligniini(g)
100	3	1,8012	0,025	2,1175	0,8077	2,2368	0,9677	2,4528	0,8908	1,4581	1,061
100	6	1,9594	1,4329	1,9238	0,9523	2,0125	1,0465	2,1877	1,7999	1,3959	1,4749
100	8	1,5541	2,4203	1,7388	0,8761	2,0833	1,2681	2,4885	0,8334	1,4376	1,0616
120	3	0,9517	1,8667	1,3248	1,1083	1,3722	1,7575	1,8592	1,6148	1,4041	1,2145
120	6	1,3704	2,1574	1,2473	1,1435	1,2891	1,6942	1,2651	1,2803	1,1734	1,1183
120	8	1,2475	1,2705	1,8382	1,6569	1,3414	1,4271	1,5765	1,2703	1,2676	1,5851
140	3	1,1149	3,0948	1,2239	1,1746	1,2335	1,3375	1,4562	1,614		
140	6	1,3787	1,5551	1,3159	1,5412	1,2078	1,946	1,5952	1,1302		
140	8	1,1491	1,5158	1,7931	2,2957	0,9562	2,4455	1,1773	3,6594		

4 JOHTOPÄÄTÖKSET JA SUOSITUKSET

Taulukon 1 tulosten gravimetrinen analyysin perusteella voidaan päätellä sekä ajan että lämpötilan vaikuttavan merkittävästi delignifioinnin tehokkuuteen, ja että delignifointia on selvästi tapahtunut. Tämän pystyi päättämään myös siitä, että keiton jälkeen syntynyt nestefaasi oli jokaisella hapolla värjäytynyt ruskeaksi siinä olevan ligniinin vaikutuksesta. Sen lisäksi huomataan, että joidenkin luonnonhapoista koostuvien DES-liuosten tehokkuus on parempi kuin toisten. Lyhyessä ajassa lämpötilalla oli eniten merkitystä. Mitä suurempi lämpötila ja mitä pitempi keittoaika, sitä parempi delignifointi saatiin aikaiseksi.

Gravimetrisessä analyysissä voidaan olettaa vain, että mitä vähemmän jäännösmassaa on jäljellä ja mitä enemmän ligniiniä on saatu erotettua, sitä parempi DES-liuos ja olosuhteet delignifioinnille ovat. Tällä logiikalla voidaan päätellä taulukosta 1, että 100 °C:ssa kaikilla tuntimäärillä Lactic5-liuos delignifioi vehnänkorren parhaiten ja toiseksi parhaiten omenahapon (malic) DES-liuos. Omenahapon tapauksessa kahdeksan tunnin ja 100 °C:n ligniinin paino näyttää liian suurelta, joka johtuu luultavimmin näytteen epäpuhtauksista eli esimerkiksi vehnänkorren selluloosajäämistä.

Siirryttäessä 120 °C:seen ainakin kolmessa tunnissa omenahappo tuottaa parhaimman delignifioinnin, mutta muilla tuntimäärillä kaikkien happojen tulokset ovat hyvin samanlaisia. Glutaarihappo ja levuliinihappo vaativat siis korkeamman lämpötilan toimiakseen paremmin delignifioinnissa. Maitohapon (lactic) tuloksissa ligniinin määrä näyttää kasvavan ajan kanssa säännöllisesti, mutta muut tulokset näyttävät sen osalta epävarmoilta. Positiiviselta näyttävä tulos saattaa kuitenkin merkitä sitä, että käsittelyssä liukenee ligniinin lisäksi myös selluloosaa ja hemiselluloosaa, mikä ei ole toivottavaa. Tätä ei voi selvittää pelkällä gravimetrisellä analyysillä.

Korkeimmassa lämpötilassa eli 140 °C:ssa yli kolmen gramman ligniinitulokset ovat epäpäteviä, koska alkuperäistä vehnämassaa oli 3 grammaa. Glutaarihapon ja maitohapon 1:1 suhteen liuokset näyttävät ajan kanssa delignifioivan enemmän mitä kauemmin keittää ja antavat kokonaisuudessaan parhaimmat delignifiointitulokset. Omenahappo näyttää delignifioivan 140 °C:ssa lähes yhtä hyvin kaikilla tuntimäärillä, jos kolmen tunnin epäluotettavan tuloksen olettaa todellisuudessa olevan myös enintään 1,5 gramman luokkaa.

Maitohapon 5:1 eli Lactic5-liuoksen tuloksia 140 °C:ssa ei saatu, koska maitohappo loppui laboratorion kesken, mutta 1:1 maitohapon ja Lactic5:n muiden lämpötilojen tulosten perusteella voitaisiin olettaa, että siinäkin ligniinin saanto kasvaisi edelleen lämpötilan ja ajan kasvaessa samalla tavalla.

Tutkimuksessa pitää kuitenkin ottaa huomioon inhimillisten virheiden ja erotusmenetelmien valinnan vaikutus jäännösmassojen määrään. Vehnänkorren massaa on voinut jäädä sentrifuugiputkiin tai reaktioastian reunoille huolellisesta etanolihuuhtelusta huolimatta. Eniten massaa on kuitenkin luultavasti jäänyt suodatinpaperiin kiinni, kun massa on kuumalla vedellä suodatuksen jälkeen kuivannut niin tiukasti paperiin, että jäännösmassaa ei ole saanut täydellisesti raaputettua talteen. Viimeinen paikka, mihin massaa on saattanut jäädä, on siitä erotettu DES-ligniininiseos, koska sentrifuugiputkista valutettaessa nestemäinen osa pois ei pystynyt estämään täysin kiinteiden palasten valumista DES-ligniininiseokseen. Tästä päästäisiin oikeaan loppupäätelmään, jos tutkimuksessa olisi ehtinyt analysoida ligniininäytteiden pitoisuudet, ettei niissä vain olisi selluloosaa mukana.

Tulevaisuudessa samanlaisissa delignifioinnin tutkimuksissa ei pitäisi luottaa vain gravimetrisen analyysiin, koska inhimillisten virheiden ja viallisten laboratoriovälineiden kautta erotuksen välivaiheissa massaa voi mennä hukkaan ja esikäsittelyyn käytettävää liuosta kuten DES:ää voi jäädä imeytyneenä massaan tai ligniininäytteeseen. Nämä kaikki seikat vaikuttavat näytteiden painoon ja voidaan päätyä väärään johtopäätökseen. Näytteet pitäisi siis analysoida perusteellisesti ja nähdä niiden selluloosa- ja ligniininpitoisuudet.

5 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli tutkia eri luonnonhapoista muodostettujen DES-liuosten tehokkuutta ja soveltuvuutta vehnänkorren delignifointiin ja täten esikäsitteilyksi nanoselluloosan valmistukseen. Vehnänkortta sekoitettiin DES-liuoksessa ja lämmitettiin öljyhauteessa eri lämpötiloissa sekä ajoissa, jonka jälkeen kiinteä massa erotettiin liuottimesta sentrifugoimalla ja suodattamalla. Lopuksi ligniini pyrittiin erottamaan DES-liuoksesta. Tuloksia analysoitiin gravimetrisesti ja parhaimmat tulokset saatiin korkeimmalla lämpötilalla ja pisimmällä ajalla käyttämällä maitohapon tai omenahapon DES-liuosta. Maitohapon delignifointitehokkuus näytti nousevan, kun maitohapon suhde koliinikloridiin oli suurempi eli 5:1. Yleinen tulos oli se, että kaikkien luonnonhappojen ja koliinikloridin muodostama DES-liuos onnistui delignifioimaan vehnänkortta, mikä huomattiin tuloksista ja keitoksen ruskeasta väristä. Useita erilaisia syväeutektisia liuottimia voidaan siis käyttää esikäsitteilynä nanoselluloosan valmistukseen, mutta jotkin orgaaniset hapot toimivat muita paremmin tähän tarkoitukseen.

Tutkimuksessa tulosten epäluotettavuuteen on vaikuttanut valitut erotusmenetelmät ja niissä mahdollisesti tapahtuneet inhimilliset virheet. Vehnänkorren massaa on voinut jäädä sentrifuugiputkiin, reaktioastian reunoille sekä suodatinpaperiin kiinni, jolloin jäännösmassaa ei ole saanut täydellisesti talteen. Myös DES-ligniiniseokseen on voinut jäädä selluloosaa erotuksessa. Kaikki nämä vaikutukset nähtäisiin paremmin, jos gravimetrisen analyysin lisäksi olisi mitattu näytteiden ligniini- ja selluloosapitoisuuksia.

Tällaisissa tutkimuksissa ei pitäisi luottaa vain gravimetrisen analyysiin, koska inhimilliset virheet vaikuttavat työssä käytetyillä erotusmenetelmillä tuloksiin vahvasti. Tämä vaikuttaa näytteiden painoon ja voidaan päätyä väärään johtopäätökseen. Näytteet pitäisi siis analysoida myös muilla keinoilla, jotta saadaan selville niiden selluloosa- ja ligniinipitoisuudet.

LÄHDELUETTELO

Ashori, A. 2006. Nonwood Fibers—A Potential Source of Raw Material in Papermaking. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(10), s. 1133-1136.

Jiménez & Rodriguez (2010) Valorization of agricultural residues by fractionation of their components. *The Open Agricultural Journal* 4, 125-134.

Jonoobi, M. et al. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review. *Cellulose*, 22(2), s. 935-969.

Li, P., Sirviö, J. A., Haapala, A. & Liimatainen H., 2017. Cellulose Nanofibrils from Nonderivatizing Urea-Based Deep Eutectic Solvent Pretreatments. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9 (3), S. 2846-2855.

Madsen B, Gamstedt K., 2013. Wood versus plant fibres: similarities and differences in composite applications. *Adv Mater Sci Eng* 2013. 14 s.

Sirviö J., Visanko M., Liimatainen H., 2015. Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose. *Green Chemistry*, 17(6), 3401–3406 s.

Sun, R., Yuan T., 2010. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. Elsevier, 292 s. ISBN 978-0-444-53234-3

Smith, E. L., Abbott A. P., Ryder K. S., 2014. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, 114(21), 11060-11082 s.

Thomas S. et al., 2011. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications. Teoksessa: Kalia S., Kaith B. S., & Kaur I. 2011. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites: Green Chemistry and Technology. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 722 s. ISBN 978-3-642-17369-1

Zhang, C., Xia S., Ma P., 2016. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology*, 219, 1-5 s.

Zhang, Q, Vigier, K., Royer, S. & Jérôme, F. 2012. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society reviews*. 41. 7108-46.