

Kemiallisia tutkimuksia kierrätetyn kasviöljyn  
hyödyntämiseksi

Marjo Schäfer  
Oulun yliopisto  
Kemian koulutusohjelma  
Fysikaalinen kemia  
Pro gradu -tutkielma  
2015

# SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	4
2	KASVIÖLJYT.....	6
2.1	Yleistä kasviöljyistä.....	6
2.2	Kasviöljyjen rakenne .....	6
2.3	Kasviöljyjen ominaisuuksia.....	7
2.3.1	Viskositeetti.....	7
2.3.2	Stabiilisuus .....	8
2.3.3	Kylmänkestävyys .....	9
3	KÄYTETTY KASVIÖLJY.....	10
3.1	Hydrolyyttinen hajoaminen .....	10
3.2	Polymeroituminen.....	11
3.3	Käsittely ja hyödyntäminen .....	13
3.4	Kasviöljyjen käyttösovelluksia.....	14
4	KASVIÖLJYJEN KEMIALLINEN MODIFIOINTI .....	16
4.1	Reaktiot karboksyyliiryhmän kanssa .....	16
4.1.1	Esteröinti .....	16
4.1.2	Rasvahappojen amiinit .....	17
4.2	Reaktiot hiilivetyketjussa.....	17
4.2.1	Hydraus .....	17
4.2.2	Epoksidointi.....	19
4.2.3	Polymerointi .....	20
4.2.4	Muita reaktioita .....	21
5	KASVIÖLJYPOHJAISET VOITELUAINHEET .....	22
5.1	Modifiointi lisäaineilla.....	23
5.1.1	Kitkan modifiointiaineet.....	23
5.1.2	Viskositeetin parannusaineet.....	23
5.1.3	Jähmepisteenalentajat.....	24
5.1.4	Hapettumisenestoaineet.....	24
5.1.5	Korroosionestoaineet.....	25
5.1.6	Tarttumista parantavat aineet .....	26

5.1.7	Kulumisenestoaineet .....	26
5.1.8	Detergentit ja dispergointiaineet .....	27
5.1.9	Emulgaattorit ja de-emulgaattorit.....	28
5.1.10	Vaahdonestoaineet.....	28
5.1.11	Väri- ja hajuaineet .....	28
6	KASVIÖLJYPOHJAISET BIOPOLTTOAINEET .....	29
7	MUOTTIÖLJYT .....	31
8	GLYSEROLI.....	32
9	BIOHAJOAVUUS .....	34
10	YMPÄRISTÖMERKIT.....	37
11	TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT .....	38
12	YHTEENVETO .....	39
13	LÄHTEET .....	40

# 1 JOHDANTO

Eu:n ja Suomen ympäristö- ja jätepolitiikassa tähdätään luonnonvarojen kestäväan käyttöön, tuotantoon ja kulutukseen. Yksi päämäärinä on materiaalitehokkuuden parantaminen. Materiaalitehokkuus tarkoittaa, että tuotteen valmistamiseen käytetään mahdollisimman vähän materiaalia ja energiaa.<sup>1</sup> Jätelain mukaan jäte on ensisijaisesti uudelleen käytettävä tai kierrätettävä. Jäte voi lakata olemasta jätettä, kun se on käynyt läpi hyödyntämistoimen, sitä käytetään yleisesti tiettyihin käyttötarkoituksiin, sille on markkinat tai kysyntää, sen ominaisuudet vastaavat käyttötarkoitukseen vaadittavia teknisiä vaatimuksia ja se on vastaavien tuotteiden säännösten mukainen. Lisäksi sen käytöstä ei saa aiheutua vaaraa tai haittaa ihmisten terveydelle tai ympäristölle.<sup>2</sup> Ekotehokkuudella tarkoitetaan materiaalien koko elinkaaren aikana syntyvien ympäristövaikutuksien huomioonottamista sekä tuotannossa että kulutuksessa.<sup>1</sup>

Suomessa muodostuu kasviöljyjätettä vuosittain arviolta 3000-4000 tonnia ravintoloista ja leipomoista sekä einesteollisuudesta.<sup>3</sup> Käytetty kasviöljy voidaan uudelleen käyttää jalostamalla se raaka-aineeksi polttoaine- tai voiteluainekäyttöön ja korvata sillä mineraaliöljypohjaiset tuotteet kokonaan tai osittain. Kun mineraaliöljypohjaisia tuotteita korvataan kasviöljypohjaisilla tuotteilla, voidaan sillä ympäristöhyötyjen lisäksi pienentää terveyshaittoja, kuten esimerkiksi ihokosketuksesta aiheutuvia ärsytysoireita sekä öljysumusta ja -höyryistä johtuvia hengitysoireita<sup>4</sup>.

Ympäristöystävällisyys ja biohajoavuus ovat nykypäivän vaatimuksia monille tuotteille. Kasvava tietoisuus ympäristöhaitoista sekä keinoista vähentää niitä, luo uusia mahdollisuuksia hyödyntää erilaisia materiaaleja. Tuotteen valmistuksessa materiaalin valintaan vaikuttavat fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien lisäksi sen soveltuvuus tarkoitukseen, kustannukset ja haitattomuus ympäristölle. Lisäksi jätteiden käyttäminen raaka-aineena edellyttää tuotteistamista. Se tarkoittaa, että jätteistä valmistetun tuotteen ominaisuudet tunnetaan ja sen laatu ja turvallisuus käyttäjälle varmistetaan. Tuotteistaminen sallii myös materiaalin jalostamisen käyttötarkoitukseen paremmin soveltuvaksi.<sup>1</sup>

Ympäristövaikutuksiltaan hyväksyttävien poltto- ja voiteluaineiden käyttö sekä kysyntä lisääntynee tulevaisuudessa. Erityisesti sovelluksissa ja alueilla, joissa

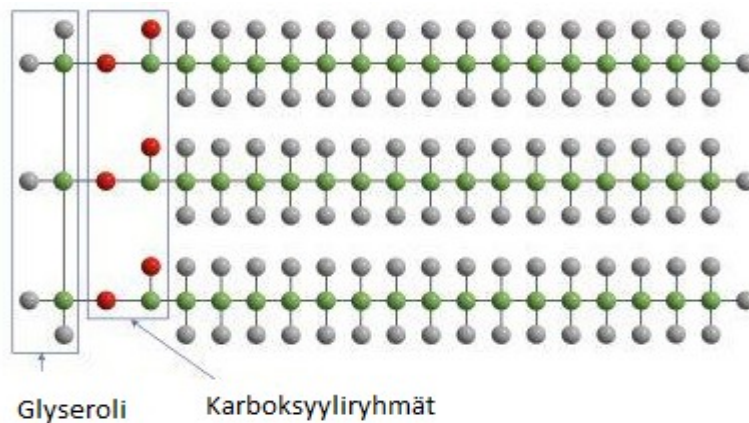
öljyvahinkojen riski ja haitat ovat suuria, biotuotteiden käyttö on tärkeää. Tällaisia ovat mm. metsänhoito, kalastus, kaivos- ja poraustyöt sekä maatalous.<sup>5</sup>

Tässä pro gradu -tutkielmassa tarkastellaan yleisesti kasviöljyjen sekä kierrätetyn kasviöljyn kemiallista rakennetta, ominaisuuksia sekä modifiointia tavoitteena niiden hyödyntämisen edistäminen. Lisäksi tarkastellaan kasviöljyjen käyttöä raaka-aineena erilaisiin sovelluksiin, kuten ekotehokkaisiin voiteluaineisiin ja polttoaineisiin.

## 2 KASVIÖLJYT

### 2.1 Yleistä kasviöljyistä

Kasviöljy muodostuu triasyyliglyseroleista eli triglyserideistä, joissa glyserolirunkoon on esteröitynyt kolme rasvahappoketjua. Rasvahapot ovat yleensä pitkäketjuisia, alifaattisia hiilivetyketjuja, joiden päässä funktionaalisenä ryhmänä on karboksyyliiryhmä. Kuvassa 1 on esitetty triglyseridi. Kasviöljyt voidaan jaotella kasvien hedelmälihasta valmistettuihin öljyihin (kuten esimerkiksi palmu- ja oliiviöljy) sekä siemenistä valmistettuihin öljyihin. Öljyjen rasvahappokoostumukset riippuvat kasviöljyalaadusta. Kasviöljyt sisältävät myös vaihtelevan määrän vapaita rasvahappoja, steroleja, tokoferoleja, fosfolipidejä, vahoja, pigmenttiaineita sekä vitamiineja.<sup>5,6</sup>

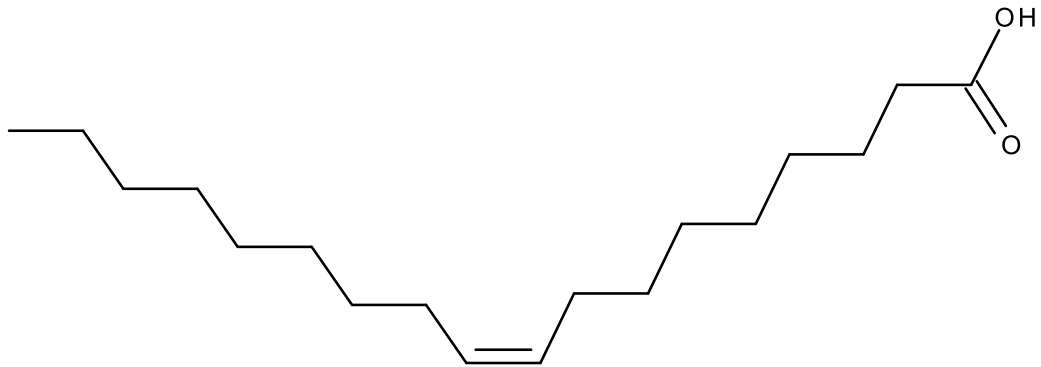


Kuva 1. Triglyseridi.<sup>7</sup> (kuvaa muokattu alkuperäisjulkaisusta)

### 2.2 Kasviöljyjen rakenne

Useimmissa kasviöljyjen sisältämissä rasvahapoissa on parillinen määrä hiiliatomeja ja ne ovat joko kokonaan tyydyttyneitä ketjuja tai ne sisältävät vaihtelevan määrän kaksoissidoksia rasvahaposta riippuen. Monta kaksoissidosta sisältävä hiilivetyketju on monityydyttymätön. Rakenne esitetään tyypillisesti nimen perässä. Ensin ilmoitetaan hiilten lukumäärä ja kaksoispisteen jälkeen kaksoissidosten määrä. Esimerkiksi steariinihappo (18:0) sisältää 18 hiiltä ja se on tyydyttynyt rasvahappo. Kaksoissidosten määrä sekä hiilivetyketjun pituus

vaikuttavat kasviöljyn jähmepisteeseen sekä hapettumiseen. Kuvassa 2 on esitetty tyydyttymättömän *cis*-oleiinihapon rakenne.



Kuva 2. *Cis*-Oleiinihappo.

### 2.3 Kasviöljyjen ominaisuuksia

Voiteluainekäytössä kasviöljyillä, kuten muillakin öljyillä on sekä hyviä että huonoja puolia. Voiteluaineiden tärkeimpiä ominaisuuksia ovat sopiva viskositeetti erilaisiin sovelluksiin, stabiilisuus sekä toimivuus kylmissä ja kuumissa olosuhteissa.

#### 2.3.1 Viskositeetti

Kasviöljyn rakenne vaikuttaa sen viskoelastisiin ominaisuuksiin. Rasvahappoketjujen välisistä attraktiivisista vuorovaikutuksista johtuen öljyjen viskositeetti on luonnostaan korkea. Paljon tyydyttyneitä rasvahappoja sisältävillä öljyillä on korkeampi viskositeetti verrattuna tyydyttymättömiä rasvahappoja sisältäviin öljyihin. Myös rasvahappoketjujen pidentyessä viskositeetti kasvaa.<sup>6</sup> Viskositeettia voidaan kasvattaa esimerkiksi hydraamalla öljyn kaksoissidoksia, jolloin molekyylien taivuttunut rakenne muuttuu lineaariseksi ja öljyn koostumus kiinteäksi jo alhaisemmissa lämpötiloissa.<sup>5</sup>

Viskositeetti-indeksi kuvaa viskositeetin muuttumista lämpötilan muuttuessa. Korkean viskositeetti-indeksin omaavan öljyn viskositeetti muuttuu vain vähän lämpötilan vaihdellessa. Kasviöljyillä indeksi on yleensä korkea. Kuitenkin niiden viskositeetti 100 °C:ssa on vain 9-10 cSt. Alemmissakin lämpötiloissa, esimerkiksi 40 °C:ssa kasviöljyjen viskositeetti on noin 40-45 cSt. Kuumemmat olosuhteet siis aiheuttavat rajoituksia voiteluainekäytössä. Tällöin öljyjä voidaan modifioida

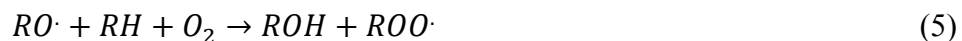
polymeroimalla tai lisäämällä synteettisiä polymeerejä viskositeetin lisäämiseksi korkeissa lämpötiloissa.<sup>5</sup>

### 2.3.2 Stabiilisuus

Öljyjen toinen tärkeä ominaisuus on stabiilisuus eli hapetuksenkesto. Se riippuu kasviöljyn sisältämistä rasvahapoista ja olosuhteista. Tyydyttyneet rasvahapot kestävät paremmin hapetusta kuin tyydyttymättömät. Tyydyttymättömien rasvahappojen kaksoissidokset taas ovat alttiita hapettumisreaktioille.<sup>5</sup> Hapettuminen alkaa vapaiden radikaalien muodostumisella. Vapaita radikaaleja alkaa muodostua, kun kaksoissidoksen viereisestä hiilestä irtoaa vety yhtälön (1) mukaisesti. Kaksoissidoksen viereisessä hiilivetysidoksessa sidosvoimakkuus on heikentynyt ja vety irtoaa helposti. Vapaat radikaalit reagoivat edelleen nopeasti hapen kanssa, jolloin muodostuu peroksiedeja. Reaktio on esitetty yhtälössä (2). Yhtälön (3) mukaisesti nämä peroksidit reagoivat muiden lipidimolekyylien kanssa, jolloin muodostuu hydroperoksiedeja ja lisää vapaita radikaaleja. Samalla hapettumisreaktio moninkertaistuu.<sup>8</sup>



Mitä enemmän kaksoissidoksia on, sitä nopeammin reaktiot etenevät. Jos rasvahapot sisältävät vain yhden kaksoissidoksen, kuten oleiinihappo (18:1), ne hapettuvat usein vain korkeissa lämpötiloissa. Monitydyttymättömät rasvahapot, esimerkiksi linoleenihappo (18:2) tai linoleiinihappo (18:3) hapettuvat jo alhaisemmissa lämpötiloissa. Muodostuneet hydroperoksidit voivat hajota ja jatkaa hapettumisreaktioita lisäten radikaalien määrää yhtälöiden (4) - (6) mukaisesti.<sup>8</sup>



Jotkut vapaat radikaalit reagoivat toistensa kanssa lopettaen näin reaktion, kuten yhtälöissä (7) - (9) on esitetty. Lopulta hydroperoksidit hajoavat sekundäärisiksi, haihtuviksi tai haihtumattomiksi hajoamistuotteiksi. Ne voivat myös olla mukana polymerointireaktioissa, joista muodostuu saostumia.<sup>8</sup>





Hapettumiseen vaikuttavat rasvahappojen rakenteen lisäksi lämpötila, paine, hapen konsentraatio ja valo. Myös metallien läsnäolo kiihdyttää hapettumista, koska ne toimivat reaktioissa katalyytteinä.<sup>8</sup> Öljyn pilaantumista voidaan viivyttää antioksidanteilla. Primääriset antioksidantit reagoivat vapaiden radikaalien kanssa rikkoen ketjuja ja estäen reaktioiden moninkertaistumista. Sekundääriset antioksidantit reagoivat peroksidien kanssa hajottaen niiden rakenteen ja siten rajoittavat hapettumista. Stabiilisuutta voidaan lisätä myös kemiallisella tai geneettisellä modifioinnilla. Jodilukua käytetään kuvaamaan kasviöljyn stabiilisuutta. Se kertoo tyydyttymättömyysasteen eli kaksoissidosten määrän kasviöljyn rakenteessa.<sup>5</sup>

### 2.3.3 Kylmänkestävyys

Kasviöljyillä on luonnostaan huonot kylmäominaisuudet. Jähmepiste riippuu öljyn sisältämistä rasvahapoista. Tyydyttyneet rasvahapot jähmettyvät jo suhteellisen korkeissa lämpötiloissa. Monitydyttymättömät rasvahapot kestävät kylmyyttä parhaiten. Kasviöljyt, joissa tyydyttymättömien rasvahappojen suhde tyydyttyneiden rasvahappojen määrään on iso, kiteytyvät vasta matalissa lämpötiloissa. Tällaisia öljyjä ovat esimerkiksi risiini- ja rypsiöljy.<sup>9</sup> Pitkäaikainen altistus kylmälle aiheuttaa öljyssä sameutta ja jähmettymistä. Voiteluainekäytössä tämä muodostuu ongelmaksi, koska öljy ei enää voitele, vaan jäätyy koneen osiin kiinni. Kylmänkestävyys ilmoitetaan usein jähmepisteenä, joka kertoo lämpötilan, jossa kaikki öljy on muuttunut kiinteäksi.<sup>9</sup> Tyydyttyneiden rasvahappojen korkeampi jähmepiste johtuu siitä, että pitkät, suoraketjuiset rasvahapot voivat pakkautua tiiviisti säännölliseksi rakenteeksi. Ketjun pidentyessä jähmepiste kasvaa. Tyydyttymättömät rasvahapot ovat taipuneita kaksoissidoksen ympäri. *Cis*-muodossa molemmat vetyatomit ovat kaksoissidoksen samalla puolella, kun taas *trans* -muodossa vetyatomit ovat kaksoissidoksen vastakkaisilla puolilla. Öljyt sisältävät luonnostaan *cis*-isomeerejä. Niissä ketjut eivät pysty pakkautumaan niin tiiviisti, van der Waals vuorovaikutukset heikkenevät ja jähmepiste alenee.<sup>10</sup>

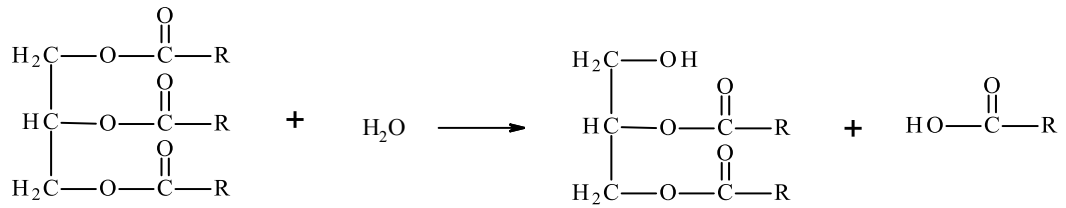
### 3 KÄYTETTY KASVIÖLJY

Käytetyn kasviöljyn suurimmat lähteet ovat einesteollisuus, fast-food –ketjut ja leipomot sekä ravintolat, grillit ja marketit. Yleensä kuumassa kasviöljyssä kypsennetään erilaisia ruoka-aineita lämpötilavälillä 160 °C - 200 °C. Öljyä käytetään useita kertoja päivässä, mahdollisesti useina päivinä, ja se altistuu kosteudelle, valolle sekä ilmalle. Käytön aikana öljyssä tapahtuu hapettumis-reaktioita (ks. 2.3.2 Stabiilisuus), hydrolyyttistä hajoamista sekä krakkausta eli hiilivetyketjujen pilkkoutumista pienemmiksi. Kemialliset muutokset lisäävät öljyn viskositeettiä ja vapaiden rasvahappojen määrää sekä pienentävät jodilukua. Myös vaahtoamistaipumus lisääntyy ja öljyn väri muuttuu vaalean keltaisesta tumman punaruskeaksi.<sup>11,12</sup> Ruskeaa väriä muodostuu Maillardin reaktiossa, jossa kypsennettävien ruokien sisältämät sokerit ja aminohapot reagoivat kemiallisesti lämmitettäessä.<sup>13</sup> Kuumennettaessa tapahtuu myös öljyjen luontaisesti sisältämien väriaineiden hajoamista sekä uusien värillisten yhdisteiden syntymistä.<sup>14</sup>

Käytettyjen öljyjen koostumukset ovat tapauskohtaisia, riippuen öljyalaadusta, paistokerroista ja lämpötilasta ja siinä kypsennetyistä ruuista. Ruoan vaikutus käytetyn öljyn laatuun on suuri. Hyvin kosteat ruuat lisäävät öljyn hydrolyysiä, ja esimerkiksi ruokien sisältämä lesitiini aiheuttaa öljyn vaahtoamista.<sup>15</sup> Aminohapot ja ruuan luontaisesti sisältämät antioksidantit hidastavat öljyn ikääntymistä, kun taas tärkkelyksen on havaittu aiheuttavan öljyn pilaantumista. Lihojen sisältämä rauta voi toimia katalyyttinä hapettumisreaktioille.<sup>16</sup>

#### 3.1 Hydrolyyttinen hajoaminen

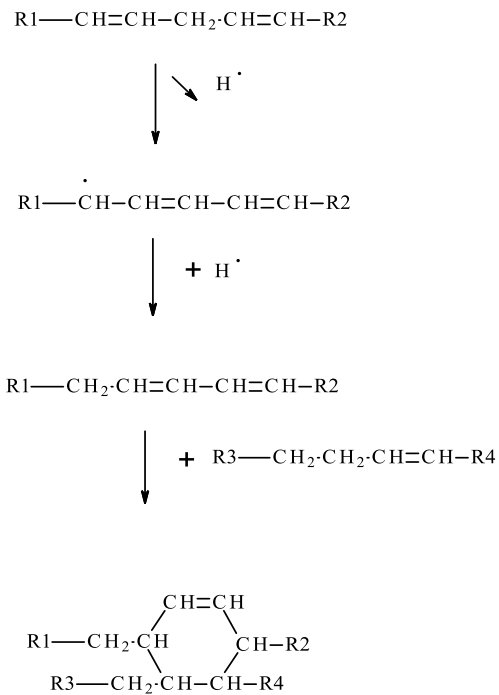
Hydrolyyttisessä hajoamisessa öljyyn joutunut vesi osaksi haihtuu, mutta osa tunkeutuu rasvaan. Vesi toimii heikkona nukleofiilinä ja hajottaa esterisidoksen triasyyliglyserolista.<sup>17</sup> Tuotteena reaktiosta syntyy di- ja monoasyyliglyseroleja, glyserolia sekä vapaita rasvahappoja.<sup>15,18</sup> Kuvassa 3 on esitetty triglyseridin hydrolyyttinen hajoaminen. Mitä useammin öljyä lämmitetään, sitä enemmän öljy sisältää vapaita rasvahappoja.<sup>17</sup>



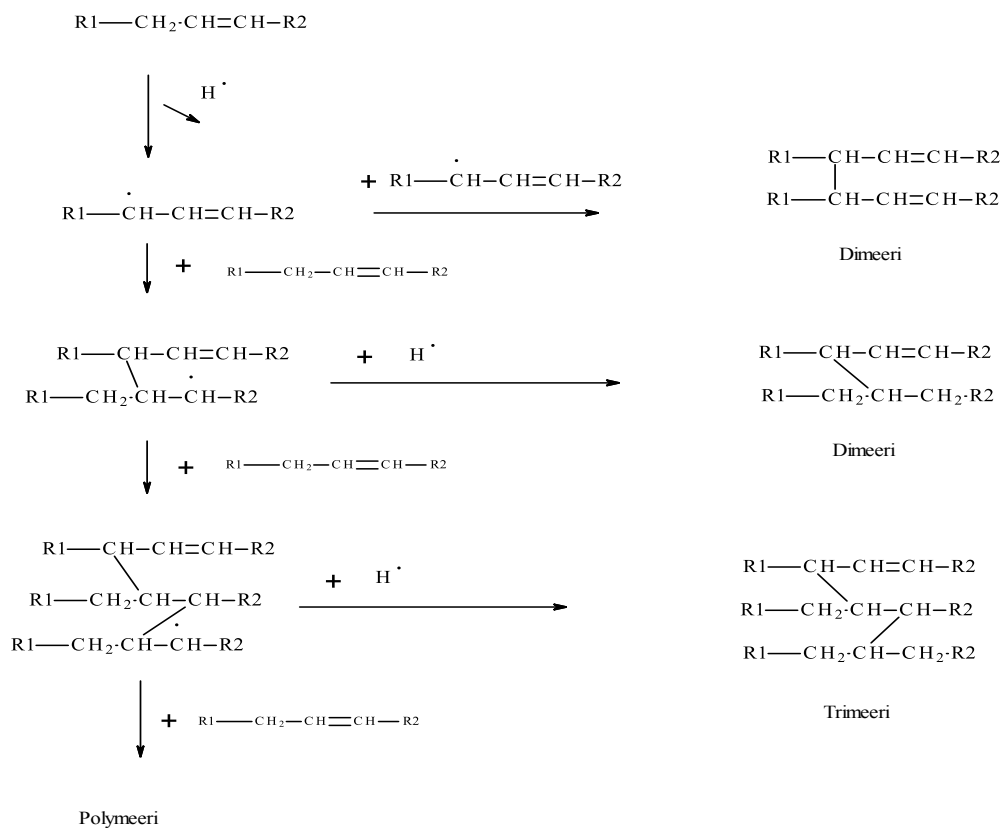
Kuva 3. Triglyseridin hydrolyyttinen hajoaminen.<sup>19</sup>

### 3.2 Polymeroituminen

Polymeroitumisaste lisääntyy kuumennuskertojen funktiona. Kuumennuksessa syntyy eniten haihtumattomia, polaarisia yhdisteitä sekä asyklisiä tai syklisiä dimeerejä ja polymeerejä.<sup>17</sup> Polymerointi lisääntyy myös tyydyttymättömien sidosten lukumäärän kasvaessa. Tyydyttyneet rasvahapot eivät polymeroidu. Polymeroituminen voi olla termistä sekä oksidatiivista. Termisessä polymeroitumisessa muodostuu uusia hiili-hiilisisidoksia (C-C), oksidatiivisessa hiili-happi-hiilisisidoksia (C-O-C).<sup>6</sup> Di- ja polymerointireaktiot ovat radikaalireaktioita.<sup>17</sup> Kuvassa 4 on esitetty yksi syklisten polymeerien muodostumisreaktio ja kuvassa 5 asyklisten polymeerien muodostuminen, kun kasviöljyä kuumennetaan. Polymeerien muodostuminen lisää öljyn viskositeettiä sekä vaahtoamistaipumusta ja hapettuneet polymeeriketjut kiihdyttävät öljyn pilaantumista.<sup>20</sup>



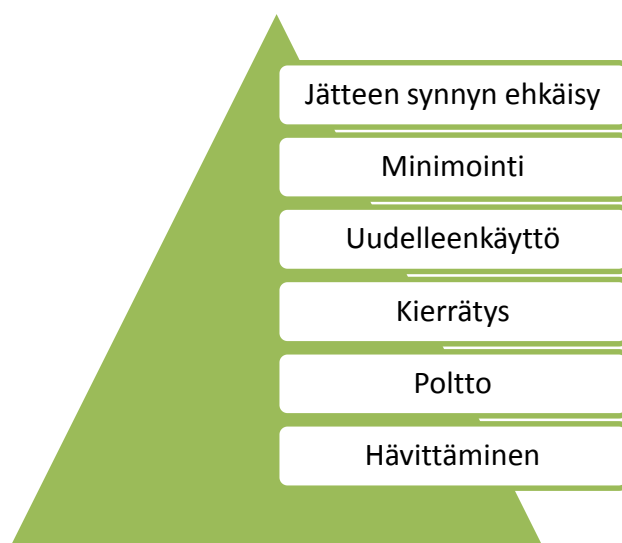
Kuva 4. Syklisten polymeerien muodostuminen kasviöljyn kuumennuksessa Diels-Alder-reaktiolla.<sup>17</sup>



Kuva 5. Asyklisten polymeerien muodostuminen kasviöljyn kuumennuksessa.<sup>17</sup>

### 3.3 Käsittely ja hyödyntäminen

Käytöstä poistettu rasva ja öljy ovat yhdyskuntajätettä: yksilöityinä ne ovat biohajoavia keittiö- ja ruokalajätteitä sekä ruokaöljyjä sekä ravintorasvoja.<sup>2,21</sup> Niitä ei saa kaataa viemäriin, vaan ne on kerättävä ja hävitettävä asianmukaisesti. Jätteiden tuottajalla on velvollisuus pitää lajiltaan ja laadultaan poikkeavat jätteet toisistaan erillään.<sup>2</sup> Käytännössä se tapahtuu niin, että isommat määrät käytettyä rasvaa ja öljyä kerätään niille varattuihin astioihin ja niille järjestetään tarkoituksen mukainen luvallinen jätekuljetus jätteiden keräyspisteisiin. Joidenkin arvioiden mukaan Suomessa muodostuu kasviöljyjätettä 3000-4000 tonnia vuosittain.<sup>3</sup> Jätelain 646/2011<sup>2</sup> mukaan jätteiden tuottajilla, haltijoilla ja kerääjillä on yleinen velvollisuus noudattaa etusijajärjestystä. Ensisijaisesti syntyvän jätteen määrää ja haitallisuutta on yritettävä vähentää. Jo syntynyttä jätettä on yritettävä uudelleenkäyttää tai kierrättää. Jos uudelleenkäyttö tai kierrätys ei onnistu, on se yritettävä hyödyntää muulla tavoin, mm. energiana (kuva 6).



Kuva 6. Jätehuollon nykyinen jätehierarkia.<sup>22</sup>

Kasviöljyjen polttamisessa on havaittu syntyvän polysyklisiä, aromaattisia hiilivetyjä eli PAH-yhdisteitä. Kuitenkin kasviöljyistä valmistettujen diesel-polttoaineiden on havaittu muodostavan vähemmän haitallisia polttoainepäästöjä kuin fossiiliset polttoaineet, lukuunottamatta typpioksidien määrää.<sup>23</sup> Kestävän kehityksen periaatteiden mukaisesti ja jätehierarkian periaatetta toteuttaen, käytettyä kasviöljyä voidaan uudelleen käyttää. Käytetty kasviöljy sopii erinomaisesti raaka-aineeksi jatkojalostukseen, koska sen termisessä puhdistuksessa siihen ei lisätä

kemikaaleja.<sup>3</sup> Kerätyt kasviöljyastiat lajitellaan ja tyhjennetään, jonka jälkeen öljyt puhdistetaan ja luokitellaan koostumusten mukaan. Suuremmat määrät varastoidaan ja käytetään soveltuvaan jatkokäyttöön esimerkiksi voiteluaineiden, biodieselin tai muotiniirrotusaineiden valmistukseen.

Termisessä puhdistuksessa vesi erotetaan öljystä. Öljy menee puhdistusprosessin ja suodatuksen läpi useita kertoja. Öljystä erotetaan haluttuun jatkojalostukseen sopimattomat osat, jotka palautetaan puhdistusprosessiin, muu osa pestään ja kuivataan. Vedenpoiston jälkeen öljyyn voidaan lisätä tuotteeseen tarvittavat lisäaineet tai se voidaan ohjata esteröintiprosessiin tai muiden tuotteiden valmistukseen. Prosessista ei muodostu kaatopaikkajätettä, vaan ylijäävä jae menee biokaasun tuotantoon. Myös syntyvä glyseroli voidaan hyödyntää keräilytankkien pesuaineena.<sup>3</sup>

### **3.4 Kasviöljyjen käyttösovelluksia**

Öljyjen rasvahappokoostumus, hiilivetyketjujen pituus sekä funktionaaliset ryhmät vaikuttavat öljyjen ominaisuuksiin ja siten niiden käyttökohteisiin. Ruokana ja ruoanvalmistuksessa käytettävät öljyt sisältävät eniten viittä yleisintä rasvahappoa: palmitiinihappoa (16:0), steariinihappoa (18:0), oleiinihappoa (18:1), linolihappoa (18:2) ja  $\alpha$ -linoleenihappoa (18:3). Yleensä ruokaöljyt sisältävät monotydyttymättömiä rasvahappoja, koska niillä on paras lämmönkestävyys. Margariinit taas sisältävät useimmiten paljon tyydyttyneitä rasvahappoja, kuten palmitiini- ja steariinihappoja. Kasviöljyjä käytetään myös energiantuotantoon, erilaisina voiteluaineina, polttoaineina sekä painomusteen raaka-aineena. Polttoainekäyttöä varten öljy vaihtoesteröidään biodieseliksi. Teollisessa käytössä kasviöljyillä ja niiden johdannaisilla on suuri määrä sovelluksia. Tässäkin koostumuksella ja rakenteella on merkitystä sovellutuksen valintaan. Taulukossa 1 on esitetty esimerkkejä käyttökohteista ja sovellutuksista.<sup>24</sup>

Taulukko 1. Kasviöljyjen johdannaisten käyttösovelluksia.<sup>24</sup>

Johdannainen	Sovellukset
Rasvahapot ja niiden johdannaiset	Metallisaippuat, detergentit, saippuat, kosmetiikka, maalit, tekstiilit, nahka- ja paperiteollisuus, kumi, voiteluaineet, alkydihartsit
Rasvahapon metyyliesteri	Biodiesel, kosmetiikka, liuottimet, alkoholin tuotannon väliaine
Glyseroli ja sen johdannaiset	Kosmetiikka, hammastahna, lääkkeet, ruoka, maalit, muovit, synteettiset hartsit, tupakka, räjähteet, selluloosan käsittely
Rasva-alkoholi ja sen johdannaiset	Detergentit, kosmetiikka, tekstiili-, nahka- ja paperiteollisuus, maaöljyn lisäaine
Rasva-amiinit ja sen johdannaiset	Pinta-aktiiviset aineet, kankaiden pehmentimet, kaivosteollisuus, tienrakennus, biosidit, tekstiili- ja kuituteollisuus, maaöljyn lisäaine
Kuivausöljyt	Maalit, lakat, linoleumi

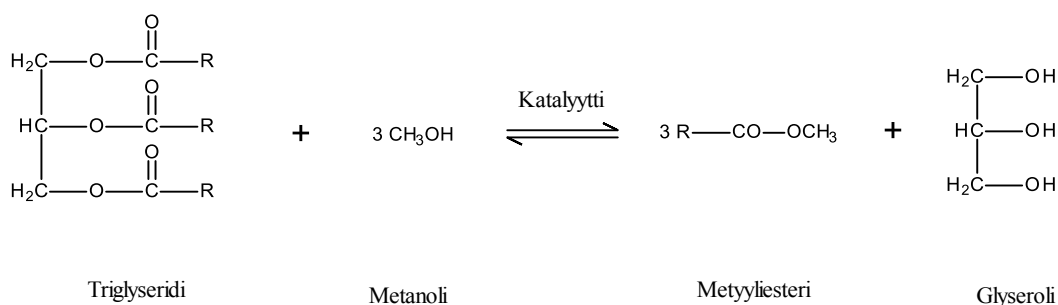
## 4 KASVIÖLJYJEN KEMIALLINEN MODIFIOINTI

Kasviöljyjen kemiallisella modifioinnilla voidaan mm. parantaa öljyjen stabiilisuutta ja kylmänkestävyyttä sekä muokata niitä eri käyttötarkoituksiin. Koska kasviöljyjen glyserolirunkoon on kiinnittynyt erilaisia rasvahappoja, pitää öljyn koostumus ennen modifiointia selvittää. Rasvahappojen hiilivetyketjujen tyydyttyneet tai tyydyttymättömät sidokset sekä niiden määrä vaikuttavat olennaisesti öljyn ominaisuuksiin ja sen muokkausmenetelmiin. Kasviöljyille tehtävät modifikaatiot tehdään joko karboksyyliyryhmään tai hiilivetyketjuun.<sup>5</sup>

### 4.1 Reaktiot karboksyyliyryhmän kanssa

#### 4.1.1 Esteröinti

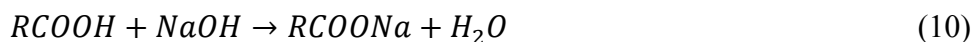
Triglyseridin esteröinti tehdään alkoholin avulla, yleensä metanolilla tai etanolilla, katalyytin läsnäollessa. Katalyytti voi olla joko hapan tai emäksinen. Katalyytteinä käytetään yleisimmin homogeenisiä katalyyttejä, kuten natriumhydroksidia (NaOH), kaliumhydroksidia (KOH), natriummetoksidia (CH<sub>3</sub>ONa) sekä suolahappoa (HCl). Emäskatalyytti on yleisimmin käytetty. Myös entsyymikatalyytti tunnetaan, mutta sen käyttö on vähäisempää kalliimman hinnan takia. Heterogeeniset katalyytit tarvitsevat vaativammat olosuhteet reaktiolle, mikä nostaa tuotantokustannuksia. Toisaalta heterogeenisen katalyytin erottaminen uudelleen käytettäväksi on helpompaa. Käytetyn öljyn esteröintireaktioon vaikuttavat alkoholin ja glyseridin ainemäärien suhde, vesipitoisuus, vapaiden rasvahappojen määrä, käytetty alkoholi, käytetty katalyytti ja sen konsentraatio sekä muut reaktio-olosuhteet. Esteröintireaktiossa triglyseridimolekyyli hajotetaan kemiallisesti rasvahappojen metyyli- tai etyyliestereiksi. Sivutuotteena syntyy glyserolia. Kuvassa 7 on esitetty triglyseridin esteröintireaktio metanolilla.<sup>5,25</sup>



Kuva 7. Vaihtoesteröintireaktio metanolilla.<sup>5</sup>



Jos käytetyn kasviöljyn seos sisältää vapaita rasvahappoja, sivureaktiona muodostuu saippuaa ja vettä reaktioyhtälön (10) mukaisesti.



Reaktio lisää katalyytin kulutusta ja esterin ja glyserolin erotusprosessi on vaikeampaa. Lisäksi vesi saattaa estää esteröintireaktiota sekä aiheuttaa triglyseridin hajoamista hydrolyysillä (ks. 3.1 Hydrolyyttinen hajoaminen), muodostaen lisää vapaita rasvahappoja. Vapaiden rasvahappojen korkeaa pitoisuutta voidaan vähentää esikäsittelemällä öljyseos happokatalyytin avulla.<sup>25</sup>

Transesteröityä kasviöljyä voidaan käyttää mm. polttoaineena ja sitä kutsutaan biodieseliksi.<sup>5</sup>

#### **4.1.2 Rasvahappojen amiinit**

Kasviöljyn ja ammoniakkin reaktiossa saadaan rasvahappojen amideja ja ntriilejä. Ntriilit vedytetään nikkelikatalyytin läsnäollessa amiineiksi. Näitä amiineja käytetään kasviöljypohjaisissa antioksidantti- tai kulumisenestoaineissa, joita valmistetaan voitelu- ja polttoaineille.<sup>5</sup>

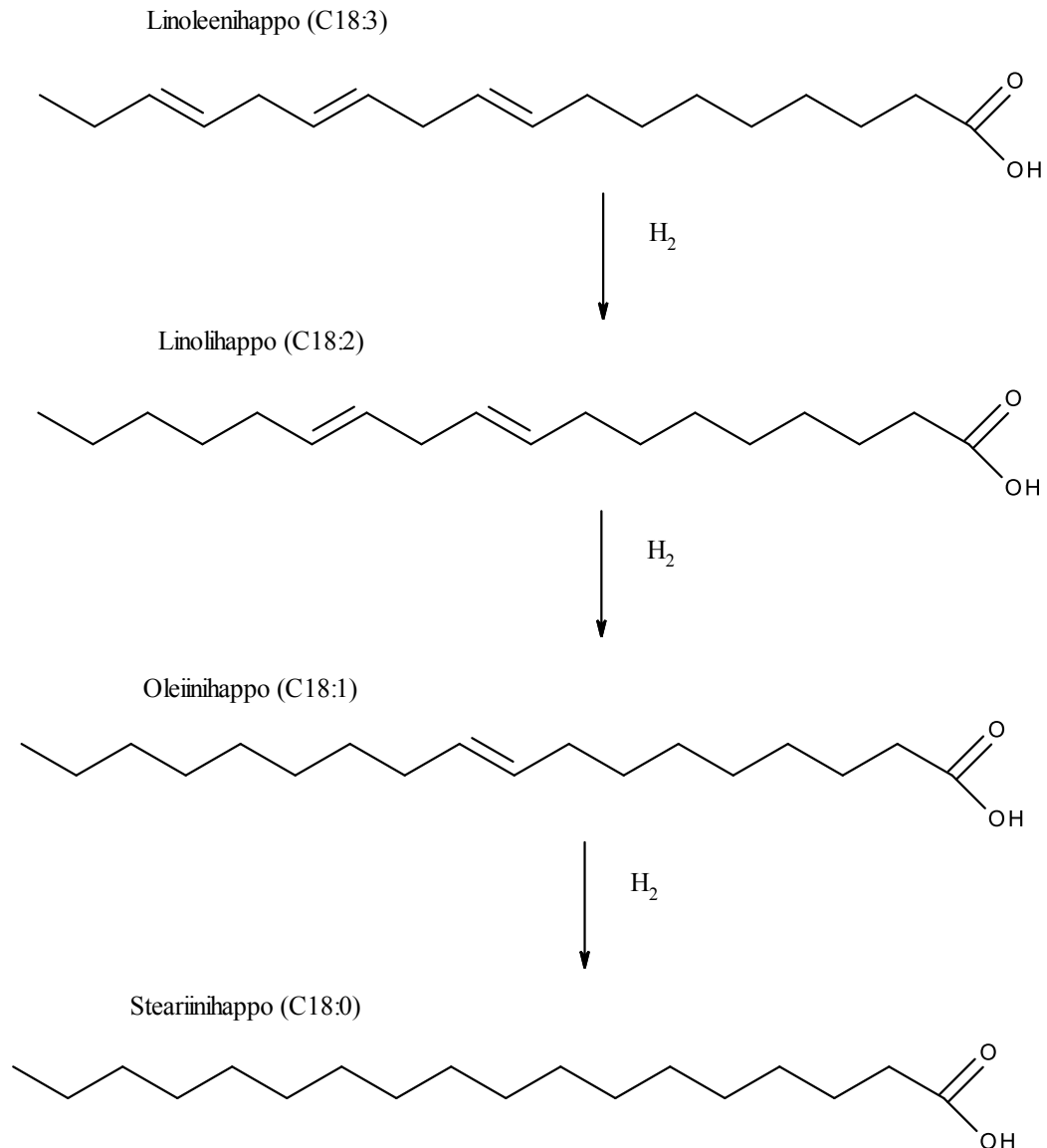
### **4.2 Reaktiot hiilivetyketjussa**

Hiilivetyketjujen reaktiot tapahtuvat usein kaksoissidoksessa, koska ne ovat hyvin reaktiivisia. Öljyt sisältävät vaihtelevan määrän kaksoissidoksia, jotka vaikuttavat niiden stabiilisuuteen. Korkeassa lämpötilassa tapahtuvat polymerisaatioreaktiot kasvattavat öljyn viskositeettia. Tällaisten öljyjen voiteluainekäytössä saattaa muodostua karstaa, mikä aiheuttaa käyttöiän lyhentymistä. Myös korrondoitumista voi esiintyä. Kaksoissidoksia vähentämällä voidaan stabiilisuutta parantaa.<sup>5</sup>

#### **4.2.1 Hydraus**

Hydraus on rasvahappojen kaksoissidoksien saturoimista lisäämällä vetyä sopivien katalyyttien avulla. Katalyyttejä voivat olla esimerkiksi platina, nikkeli, kupari ja palladium. Täyshydraus esimerkiksi nikkelikatalyytillä johtaa stabiilimpaan tuotteeseen, mutta kylmäominaisuuksien huonontumiseen. Nämä öljyt ovat usein kiinteitä jo huoneenlämpötilassa. Selektiivistä hydrausta, jossa osa kaksoissidoksista muutetaan tyydyttyneiksi, on esitetty ratkaisuksi stabiilisuuden parantamiseen, kuitenkin kylmäominaisuuksia huonontamatta. Esimerkiksi kuparikatalyytin on havaittu hydraavan linoleeni- ja linolihapot oleiinihapoksi,

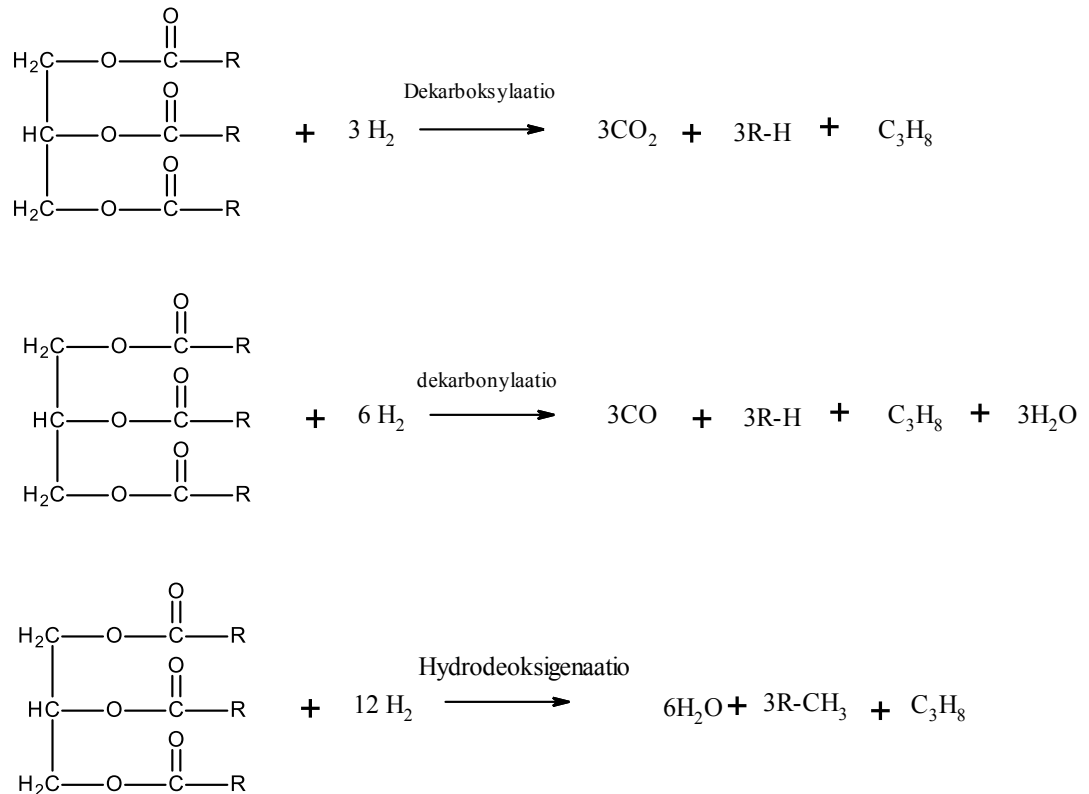
mutta ei jatkavan enää reaktiota steariinihapoksi. Voiteluaineteollisuudessa käyttökelpoista menetelmää on tutkittu laajasti.<sup>26,27</sup> Kuvassa 8 on esitetty linoleenihapon selektiivinen hydraus.



Kuva 8. Linoleenihapon selektiivinen hydraus.<sup>27</sup>

Kasviöljyjen katalyyttisellä vetykäsittelyllä korkeassa lämpötilassa ja paineessa, heterogeenisen katalyytin läsnäollessa, voidaan rasvat muuntaa pitkäketjuisiksi parafiineiksi, eli lineaarisiksi, tyydyttyneiksi hiilivedyiksi, jotka eivät sisällä happea. Reaktio voi tapahtua dekarboksylaatiolla, dekarbonylaatiolla tai hydrodeoksigenaatiolla (kuva 9). Sivutuotteena kaikista reaktioista muodostuu propaania, joka voidaan hyödyntää. Isomeroimalla reaktiossa syntyneet parafiiniset

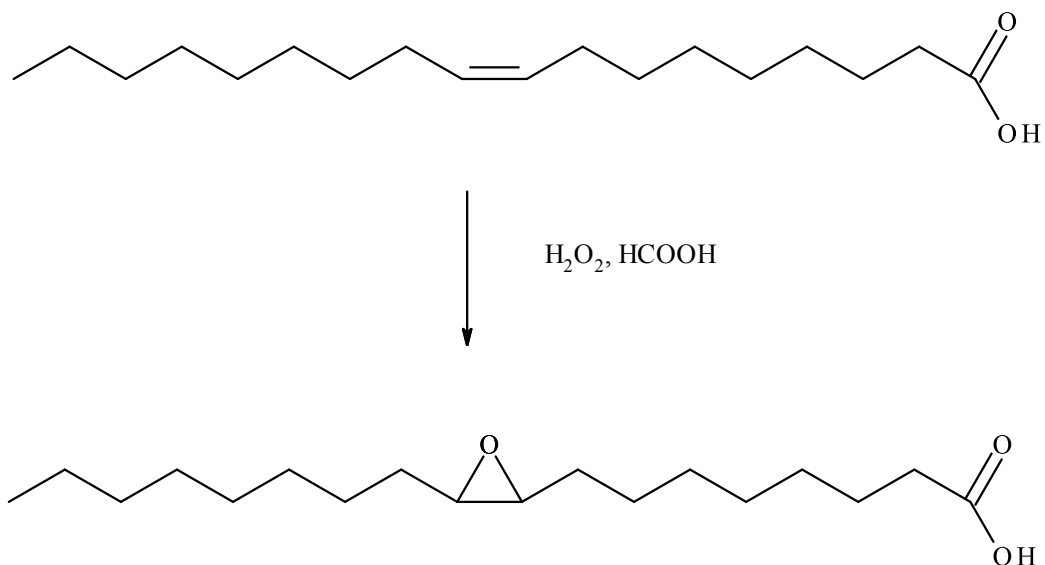
ketjut, saadaan korkealaatuista, vähäpäästöistä dieselpolttoainetta, jossa on hyvä kylmänkestävyys sekä stabiilisuus (ks. 6 KASVIÖLJYPOHJAISET BIOPOLTTOAINEET).<sup>28</sup> Hydrauksen etu on, että se voidaan tehdä monenlaisista kasviöljyistä, myös ravintolarasvoista sekä eläinrasvasta.<sup>29</sup>



Kuva 9. Triglyseridin hydrausreaktiot.<sup>28</sup>

#### 4.2.2 Epoksidointi

Epoksidointireaktioita käytetään parantamaan kasviöljyjen stabiilisuutta. Hapettimina käytetään yleisimmin permuurahaishappoa tai perasetaattihappoa, jotka valmistetaan *in situ* vetyperoksidista ja vastaavasta haposta. Reaktiossa triglyseridimolekyylin rasvahappojen kaksoissidoksiin muodostetaan oksiraanirenkaat (Kuva 10).<sup>4,5</sup> Katalyyttejä, kuten zeoliittejä, natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ammoniumsulfaattia ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) tai tinakloridia ( $\text{SnCl}_2$ ) käytetään tehostamaan reaktiota. Stabiilisuus paranee, koska monitydyttymättömät sidokset vähenevät. Oksiraaniryhmät reagoivat helposti nukleofiilisten reagenssien kanssa, joten epoksoiduista öljyistä voidaan modifioida vielä edelleen laaja kirjo biohajoavia tuotteita voiteluainemarkkinoille, mm. diestereiksi.<sup>5</sup>

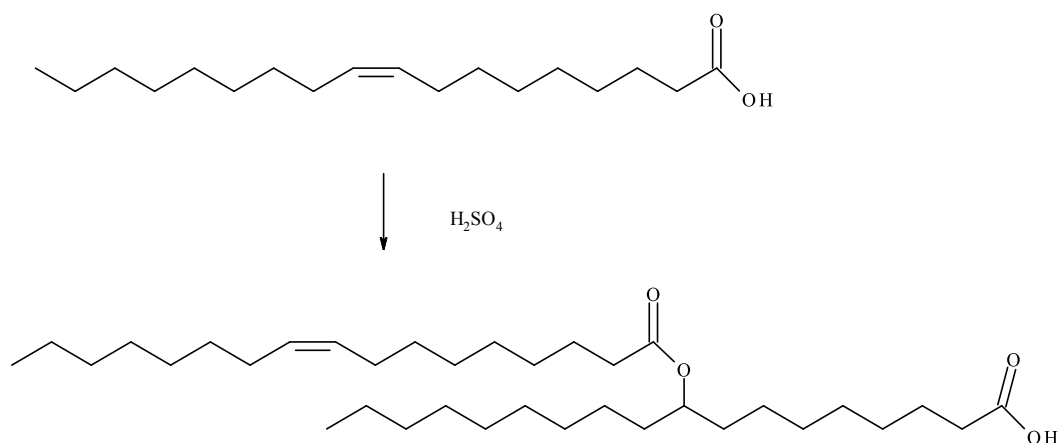


Kuva 10. Oleiinihapon epoksidointi.<sup>4</sup>

#### 4.2.3 Polymerointi

Kuumentamalla tyydyttymättömiä rasvahappoja muodostuu dimeerisiä, oligomeerisiä sekä polymeerisiä yhdisteitä. Polymeroitumisaste on verrannollinen kaksoissidosten määrään. Polymeroinnissa syntyy uusia C-C -sidoksia Diels Alder-reaktiolla tai C-O-C sidoksia oksidatiivisella polymeeraatioreaktiolla.

Rasvahappojen polymeroinnilla voidaan lisätä öljyjen viskositeettia. Samalla kuitenkin öljyn biohajoavuus saattaa kärsiä. Estolidit ovat yhdisteitä, joissa rasvahappojen välille muodostetaan sisäinen esterisidos happokatalysoidulla reaktiolla. Reaktiossa toisen rasvahapon karboksyyli-ryhmä muodostaa esterisidoksen toisen rasvahapon tyydyttymättömään hiileen (kuva 11). Estolidit ovat hapetuksen kestäviä yhdisteitä ja niillä on hyvä viskositeetti-indeksi sekä kylmänkestävyys. Toisaalta ne ovat pysyviä myös kuumissa olosuhteissa. Estolideja voidaan käyttää voiteluaineiden ja -rasvojen lisäksi mm. muoveissa, painomusteissa, kosmetiikassa ja pinta-aktiivisina aineina.<sup>5</sup>



Kuva 11. Oleiinihaposta valmistettu monoestolidi.<sup>4</sup>

#### 4.2.4 Muita reaktioita

Kasviöljyjen hiilivetyketjuja voidaan modifioida lukuisilla erilaisilla reaktioilla. Alkyyliarylaatioissa kasviöljyjen sisältämien rasvahappojen kaksoissidoksiin lisätään Friedel-Crafts -reaktiolla fenoleja tai muita alkyyliaromaattisia yhdisteitä. Reaktiolla lisätään lämmön kestävyttä ja stabiilisuutta. Samalla kylmänkestävyys paranee ja viskositeetti lisääntyy.

Hydroksyyliyhdyntien sisältäviä öljyjä, kuten riisiöljy tai modifioitua öljyä, voidaan asetyloidä viskositeetti-indeksin parantamiseksi ja jäähmepisteen alentamiseksi. Reaktiossa öljyn hydroksyyliyhdyntä muutetaan asetaatiksi.

Muita hiilivetyketjujen modifointireaktioita ovat mm. olefiinien metateesi, sykklidisointi, karboksylaatio ja katalyyttinen krakkaus. Monet modifointireaktiot eivät ole taloudellisesti kannattavia niiden vaatimien vahvojen olosuhteiden takia.<sup>5</sup>

## 5 KASVIÖLJYPOHJAISET VOITELUAINHEET

Kasviöljyillä on paljon ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää voitelutarkoituksessa. Kasviöljyjen hyvä voitelevuus ehkäisee voideltavien pintojen kulumista. Koska kasviöljyillä on korkea tarttuvuus metallipinnoille rasvahappoketjujen polaarista päistä johtuen, on niillä erinomaiset korroosiota ehkäisevät ominaisuudet.<sup>30</sup> Vähäinen haihtuvuus vähentää ilman saastumista haitallisilla päästöillä ja korkean leimahduspisteen ansiosta kasviöljypohjaisia voiteluaineita on turvallista käyttää. Kasviöljyjen luonnostaan korkea viskositeettiindeksi takaa voiteluaineen viskositeetin vähäisen muuttumisen lämpötilan vaihdellessa. Kuitenkin alttius hydrolyysille veden läsnäollessa heikentää voiteluaineen kestävyttä. Myös huono stabiilisuus ja korkea jähmepiste rajoittavat kasviöljypohjaisten voiteluaineiden käyttöä. Lisäksi on havaittu, että esteröidyt kasviöljyt tukkivat suodattimia, vaahtoavat sekä liuottavat ja pehmentävät tiivisteitä. Näiden lisäksi varastointiaika ja -olosuhteet ovat rajalliset.<sup>31</sup> Voiteluaineena kasviöljyjen käyttö on perusteltua erityisesti silloin, kun työskennellään lähellä luontoa ja öljyvuotojen sekä ympäristö- tai henkilövahinkojen riski on suuri. Erityisen suositeltavia ne ovat teräketjuissa, joita käytetään maataloudessa, puun tuotannossa sekä ruokateollisuudessa.<sup>32</sup> Nopeasti biohajoavat tuotteet vähentävät ympäristökuormitusta merkittävästi mineraaliöljyihin verrattuna. Kasviöljypohjaisten voiteluaineiden huonoja ominaisuuksia voidaan osittain parantaa kemiallisilla modifikaatioilla tai lisäaineilla sovelluksesta riippuen.<sup>4</sup>

Voiteluaineen tehokkuuteen vaikuttavat lisäaineiden ja perusöljyn ominaisuuksien lisäksi voideltavien pintojen aktiiviset kohdat, joissa reaktiot pintojen ja voiteluaineen välillä tapahtuvat. Voitelevuuteen vaikuttaa myös muita ulkoisia seikkoja, kuten lämpötila, liikkuvien pintojen nopeus sekä rasisitusvoimakkuus. Rasvahappojen polaaristen päiden lisäksi voitelevuuteen vaikuttavat hiilivetyketjujen haaroittuneisuus sekä pituus. Mitä pidempi tai haaroittuneempi ketju on, sitä parempi on öljyn kyky voidella. Toisaalta hapettumisen aiheuttamien kemiallisten muutosten sekä vapaiden rasvahappojen on havaittu parantavan voitelevuutta, mutta korkeissa lämpötiloissa vapaat rasvahapot saattavat kuivua metallipinnoille vaikeasti poistettavaksi sakaksi.<sup>33</sup>

## **5.1 Modifiointi lisäaineilla**

Voiteluaineet koostuvat perusöljystä ja siihen lisätyistä lisäaineista. Lisäaineet valitaan sovellukseen sopiviksi parantamaan haluttuja ominaisuuksia ja vastaamaan sille asetettuja vaatimuksia. Kasviöljyissä lisäaineita käytetään yleensä parantamaan viskositeettia, kylmänkestävyyttä ja hapettumisenkestokykyä. Usein lisätään myös, kulumisen- ja korroosionestoaineita. Lisäksi öljyihin voidaan lisätä erilaisia vaahdonestoaineita, emulgaattoreita ja de-emulgaattoreita, väri- ja hajuaineita sekä tarttuvuutta edistäviä aineita.<sup>30</sup> Lisäaineet ovat hyvin olennaisia voiteluaineiden valmistuksessa. Voiteluaineen valmistaja testaa ja valitsee tarvittavat lisäaineet modifikaatioiden mukaisesti, mutta ne ovat yleensä liikesalaisuuksia. Monet lisäaineet on tarkoitettu raakaöljypohjaisille voiteluaineille. Lisäaineiden valmistajat tarjoavat usein ns. lisäainepaketteja myös kasviöljyille, jotka sisältävät halutut lisäaineet sekä mahdollisia liukenemista edistäviä kemikaaleja. Lisäainepaketteja valittaessa on otettava huomioon, että monet lisäaineet on liuotettu raakaöljyyn, jolloin lisättäessä niitä kasviöljytuotteisiin, biohajoavuus huononee ja myrkyllisyys lisääntyy. Haitattomampia vaihtoehtoja löytyykin usein ruokateollisuudessa käytettävistä lisäaineista.<sup>34</sup>

### **5.1.1 Kitkan modifiointiaineet**

Kahden pinnan liukuessa tai rullatessa toisiaan vasten, syntyy kitkaa. Kitka on mekaanista voimaa, joka vastustaa liikettä. Osuessaan toisiinsa, pinnat voivat tarttua, muokkautua tai rikkoutua. Systemissä, jossa on kitkaa, esiintyy energiahukkaa. Energiahukka ilmenee systeemin lämpenemisenä ja mekaanisena värähtelynä. Voiteluaineen tarkoitus on vähentää tällaista ns. ulkoista kitkaa luomalla pintojen väliin voitelevan kerroksen.<sup>35</sup> Voiteluaineisiin lisättävät kitkan modifiointiaineet adsorboituvat metallipinnalle kestäväksi ja suojaavaksi kalvoksi. Modifiointiin käytetään mm. pitkäketjuisia rasvahappoja sekä molybdeeniyhdisteitä.<sup>36</sup>

### **5.1.2 Viskositeetin parannusaineet**

Nesteen virtausta voidaan tarkastella yhdensuuntaisten kerrosten virtauksena. Nesteessä molekyylit kulkevat toistensa ohi. Kerrosten välissä esiintyy kitkavoimaa, joka johtuu molekyylien välisistä vetovoimista. Päälimmäinen kerros kulkee nopeammin kuin alemmat kerrokset, koska alempien kerrosten molekyylit kokevat suuremman vetovoiman muista molekyyleistä. Tätä fluidin sisäistä kitkaa kutsutaan

viskositeetiksi.<sup>35</sup> Viskositeetilla kuvataan nesteen tai kaasun kykyä vastustaa virtausta. Viskositeetti muuttuu lämpötilan muuttuessa. Nesteessä molekyylien vetovoimat heikkenevät lämpötilan kasvaessa ja viskositeetti pienenee.<sup>30</sup>

Voiteluaineessa viskositeetin merkitys on suuri. Sen tarkoituksena on vähentää kahden liikkuvan pinnan välistä kitkaa, sitä kautta energian kulutusta ja pinnan vaurioita.<sup>35</sup> Lisäaineen valinnassa on otettava huomioon, millaisissa sovelluksissa ja lämpötiloissa voiteluainetta käytetään. Useimmiten halutaan parantaa viskositeettiindeksiä. Lisäaineina käytetään mm. polymeerejä, joilla on iso molekyylipaino, pitkä hiilivetyketju ja korkea viskositeetti. Polymeerien liukoisuus riippuu lisäaineen rakenteesta ja koostumuksesta. Lämpötilan laskiessa liukoisuus pienenee ja hiilivetyketjut ”rullautuvat sykkyrälle”. Tällöin niiden vaikutus viskositeettiin on hyvin pieni. Kun lämpötila nousee, hiilivetyketjut aukenevat, liukoisuus paranee ja öljyn viskositeetti kasvaa. Lisäaineistetun öljyn absoluuttinen viskositeetti riippuu myös lisäaineen molekyylipainosta sekä konsentraatiosta. Molekyylikoon kasvaessa polymeerien ketjut voivat kuitenkin leikkautua pienemmiksi osiksi joko mekaanisesti tai termisesti, jolloin viskositeetti vähenee.<sup>37</sup>

### **5.1.3 Jähmepisteenalentajat**

Joitakin voiteluaineita joudutaan käyttämään hyvin kylmissä olosuhteissa. Esimerkiksi teräketjuöljyjä käytetään myös talvisin ja voiteluaineen on pystyttävä toimimaan myös kovilla pakkasilla. Voiteluaineen jähmepisteen on oltava alempi kuin toimintalämpötila. Kasviöljyjen luonnostaan huonoa kylmänkestävyyttä voidaan parantaa lisäämällä öljyyn jähmepistettä alentavia lisäaineita. Tällaisia ovat esimerkiksi olefiinit sekä polymeerit, joissa on erilaisia funktionaalisia ryhmiä, mm. hydroksyylejä, amiineja ja akryylejä. Usein samat polymeerit, joita käytetään viskositeetin modifiointiin, sopivat myös alentamaan jähmepistettä.<sup>38</sup> Polymeerit häiritsevät kiteiden kasvua lämpötilan laskiessa tukkimalla kiteiden aktiivisesti kasvavat kohdat. Ne joko estävät sen kokonaan tai tiettyyn alempaan lämpötilaan asti. Kiteiden muoto muuttuu neulamaisista, pitkistä kiteistä pienemmiksi, pyöreämmiksi kiteiksi. Mekanismia, joilla nämä polymeerit alentavat jähmepistettä, ei kuitenkaan tunneta tarkasti.<sup>36,37</sup>

### **5.1.4 Hapettumisenestoaineet**

Hapettumisreaktioiden inhibiittoreina käytetään orgaanisia antioksidantteja. Ne viivyttävät radikaalireaktioiden kulkua, ja siten pidentävät tuotteen käyttö- ja



varastointi-ikää. Antioksidantit toimivat joko radikaalien sieppausreaktiolla tai peroksidien hajotuksella. Radikaalien sieppausreaktiossa antioksidantti (AH) reagoi radikaalin kanssa terminoiden radikaalireaktion yhtälön (11) mukaisesti:



Muodostuvan antioksidanttiradikaalin täytyy olla pysyvä, jolloin reaktio päättyy. Antioksidanteina käytetään fenoliyhdisteitä sekä sekundäärisiä aromaattisia amiineja. Aromaattiset amiinit eivät kuitenkaan ole kovin tehokkaita kasviöljyissä. Fenoliyhdisteet ovat yleensä steerisesti estyneitä fenolirenkaita, jotka toimivat elektronin luovuttavana ryhmänä.<sup>39</sup>

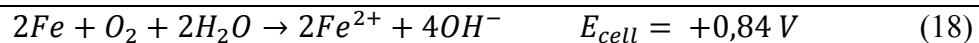
Hajotusreaktiossa antioksidantti reagoi peroksidien kanssa, hajottaen ne alkoholeiksi ja eettereiksi, jolloin hapettuminen estyy. Lopputuotteena syntyy pysyviä yhdisteitä. Hajottavista reaktioista ovat esimerkkejä katalaasi-entsyymin katalysoima reaktio, jossa peroksidi hajoaa vedeksi ja hapeksi (yhtälö (12)) tai glutationin hapetus-pelkistysreaktio.<sup>8,10</sup>



Jotkut antioksidantit toimivat sekä hajotus- että sieppausreaktiolla. Tällaisia ovat esimerkiksi sinkkiditiofosfaatti ja ditiokarbamaatti. Lisäksi antioksidanttien kanssa voidaan käyttää metalleja kelatoivia aineita, esimerkiksi sitruunahappoa. Ne eivät toimi yksinään antioksidanteina, mutta tehostavat niiden vaikutusta sitomalla hapetusreaktioita katalysoivat metallit.<sup>8</sup> Antioksidanttien toimintaan vaikuttavat myös öljyn koostumus, lämpötila ja muut lisäaineet.

### 5.1.5 Korroosionestoaineet

Korroosio on ympäristön vaikutuksesta tapahtuva elektrokemiallinen reaktio metallipinnalla. Reaktio on riippuvainen liuoksen pH-arvosta. Raudan hapettumisreaktio happamassa liuoksessa on esitetty yhtälöissä (13) - (15) ja emäksisessä liuoksessa yhtälöissä (16) - (18). Anodilla tapahtuu hapettumisreaktio, katodilla pelkistymisreaktio.



Kahdenarvoiset rautaionit voivat hapettua vielä edelleen kolmenarvoisiksi  $Fe^{3+}$ -ioneiksi. Rautaionit reagoivat joko mahdollisten korroosioinhibiittoreiden kanssa muodostaen suojaavan molekyylikerroksen tai katodilla syntyneiden pelkistymistuotteiden kanssa muodostaen korroosiotuotteita.<sup>34</sup>

Korroosionestoaineet voivat toimia joko fysikaalisesti tai kemiallisesti. Fysisorptiossa estoaineen polaarinen pää kiinnittyy elektrostaattisesti metallipintaan ja hydrofobinen alkyyliketju muodostaa suojaavan kerroksen metallin pinnalle. Kemisorptiossa estoaineet muodostavat suojaavan kalvon reagoidessaan metallipinnan kanssa samalla muuttaen elektrokemiallista potentiaalia.<sup>30</sup> Nämä reaktiot voivat estää anodiset ja katodiset reaktiot tai molemmat. Liuoksen pH-arvo määrää elektrokemialliset reaktiot ja niistä syntyvien suojaavien kalvojen rakenteen. Kalvo suojaa metallipintaa ympäristöstä tulevilta korrondoivilta aineilta sekä estää korroosiotuotteiden pääsyn pinnalta voiteluaineliuokseen. Kasviöljyissä toimivat parhaiten sulfonaatteja sisältävät pinta-aktiiviset lisäaineet.<sup>34</sup>

### 5.1.6 Tarttumista parantavat aineet

Esimerkiksi joissakin teräketjuöljyissä käytetään tarttumista parantavia aineita. Voiteluaineen on tärkeä pysyä ketjussa sahaamisen ajan. Kun voiteluaine tarttuu hyvin, sen voitelevuus paranee ja öljyhukka pienenee. Tarttuminen on sidoksissa viskositeettiin. Yleensä nämä aineet on viskoelastisia yhdisteitä, esimerkiksi kasviöljyyn liuotettuja vahoja tai kumiyhdisteitä.<sup>34</sup>

### 5.1.7 Kulumisenestoaineet

Kulumisenestoaineet suojaavat pintaa kulumiselta pitämällä voiteluaineen lämpötilan tasaisena ja reagoimalla suojattavan metallipinnan kanssa. Lisäaineistus

vaatii tarkkaa suunnittelua, jotteivat halutut vaikutukset kumoudu. Esimerkiksi kulumisenestoaineen toimintaa häiritsevät eräät dispergointiaineet. Tarttuessaan metallipinnoille, dispergointiaineet heikentävät kulumisenestoaineen toimintaa kilpailemalla sen kanssa sitoutumispaikoista.<sup>30,31</sup> Jotkut kasviöljyt voivat toimia itse kulumisenestoaineina ja kitkan modifiointiaineina, koska rasvahappojen polaariset päät vuorovaikuttavat voimakkaasti metallipintojen kanssa. Esimerkiksi risiiniöljyn on havaittu muodostavan paksun voitelukerroksen metallipinnalle ja suojaavan sitä kulumiselta. Erityisen hyvä voitelevuus johtuu risiiniöljyn sisältämien rasvahappojen hydroksyyliiryhmästä, joka lisää viskositeettiä ja polaarisuutta, kun taas soijaöljyn huonomman voitelevuuden on selitetty johtuvan tyydyttymättömistä rasvahappoketjuista, jotka hajoavat termisesti nopeammin.<sup>40</sup> Amiinifosfaattiyhdisteiden on havaittu olevan hyviä kulumista estäviä lisäaineita. Rasituksessa ne muodostavat pinnan kanssa rautafosfaattikalvon, joka suojelee pintaa. Hajonneet rasvahapot voivat myös muodostaa fosforin kanssa rasvafosfiitteja, jotka suojaavat kulutus pintaa. Lisäksi antimoniditiokarbamaatti on suosittu lisäaine. Rikkiyhdiste muodostaa pinnan rautaoksidien kanssa pintaa suojaavan rautasulfidikalvon.<sup>41</sup> Molybdeeni-, sinkki ja booriyhdisteet ovat tehokkaita kulumisenestoaineita, mutta ei kovin suositeltavia biovoiteluaineissa myrkyllisyytensä takia.<sup>34</sup>

### **5.1.8 Detergentit ja dispergointiaineet**

Detergenttien ja dispergointiaineiden tarkoituksena on suspendoida hajoamistuotteita ja epäpuhtauksia, joita syntyy termisestä ja oksidatiivisesta hajoamisesta. Ne myös neutraloivat happamia hajoamistuotteita ja estävät saostumien muodostumista tarttumalla metallipintaan. Öljyyn muodostuvat hajoamistuotteet, kolloidiset partikkelit, pyrkivät yhtymään van der Waals -vuorovaikutuksien takia. Dispersantit ja detergentit pitävät öljyn puhtaana häiritsemällä likapartikkelien agglomeroitumista elektrostaattisesti sekä steerisin estein.<sup>42</sup>

Tällaisia lisäaineita käytetään erityisesti moottoriöljyissä. Niitä ovat mm. metallisulfonaatit, erilaiset fosfaatit ja fosfonaatit ja karboksylaattit.<sup>42</sup> Näissäkin lisäaineissa esiintyy polaarinen pää sekä hydrofobinen hiilivetyketju. Dispersanteilla ja detergenteilla on muutamia eroja. Toisin kuin detergentit, dispersantit eivät sisällä metalleja ja ne muodostavat vähemmän tuhka- ja hiilikarstaa. Polaarinen pää sisältää happea, typpeä tai fosforia. Sen lisäksi dispersanteilla on isompi molekyyli paino, jonka vuoksi ne pystyvät suspendoimaan

enemmän epäpuhtauksia. Detergenteillä taas on parempi neutralointikyky, johtuen niiden sisältämistä metallihydroksideista ja -karbonaateista. Neutralointikyvystä johtuen näillä lisäaineilla on myös korroosiota estävä ominaisuus.<sup>36</sup>

### **5.1.9 Emulgaattorit ja de-emulgaattorit**

Emulgaattorien avulla voidaan muodostaa heterogeeninen seos kahdesta tai useammasta toisiinsa liukenemattomasta faasista. Usein seos on öljy vedessä -seos, jossa öljy dispergoidaan pieniksi pisaroiksi veteen. Emulgaattorit muodostuvat hydrofobisesta, polaarittomasta hiilivetyketjusta sekä hydrofiilisestä, polaarista osasta. Polaarinen osa voi olla kationinen, anioninen tai ioniton funktionaalinen ryhmä. Emulgaattori muuttaa öljyn pintajännitystä mahdollistaen pienien pisaroiden muodostumisen, jolloin pisarat voivat dispergoitua veteen. Tavallisia emulgaattoreita ovat mm. karboksyylihapot, alkyloidut ammoniumsuolat ja etoksoidut hiilivedyt. Vesi öljyssä -seoksessa vesi on dispergoitunut öljyyn. Erilaisia emulsioita käytetään esimerkiksi muotinirrotusaineina ja ketjujen voiteluaineina.<sup>30</sup> Joskus voiteluaineet muodostavat veden kanssa emulsioita paikoissa, joissa se pitää estää. De-emulgaattoreilla rikotaan emulsion rakenne, joka mahdollistaa veden erottumisen öljystä. De-emulgaattorit ovat usein samankaltaisia yhdisteitä kuin emulgaattoritkin. Ne eroavat toisistaan mm. molekyyli­massallaan ja etoksy­laatioasteellaan.<sup>37</sup>

### **5.1.10 Vaahdonestoaineet**

Vaahtoaminen kiihdyttää voiteluaineen hapettumista lisääntyneen happipitoisuuden takia sekä vähentää sen voitelevuutta. Voiteluaineissa, joihin lisätään paljon detergentejä sekä muita pinta-aktiivisia aineita, öljyn pintajännitys pienenee ja vaahtoamistaipumus lisääntyy. Vaahdon estämiseen käytetään silikonipohjaisia aineita, jotka voivat tarvita erillisiä liuotusaineita. Muita vaahdonestoaineita ovat esimerkiksi polyetyleeniglykoli, dimetyylisiloksaani sekä alkyyliakrylaatit.<sup>30,34</sup>

### **5.1.11 Väri- ja hajuaineet**

Kun bakteerit pääsevät leviämään voiteluaineissa, syntyy pahaa hajua. Ei-toivottua tuoksua peittämään voidaan käyttää erilaisia voimakastuoksuisia öljyjä, kuten mänty-, piparminttu- tai sitruunaöljyjä. Voiteluaineita voidaan myös värjätä, jotta niiden erottelu eri käyttökohteisiin olisi helpompaa.<sup>30</sup> Joskus öljystä halutaan tehdä visuaalisesti näkyvämpi, jotta nähdään käytetty öljymäärä ja kohteet, joihin sitä on levitetty.

## 6 KASVIÖLJYPOHJAISET BIOPOLTTOAINEET

EU:n sitovan veloitteen mukaan liikenteessä käytettävien polttoaineiden energiasisällöstä on korvattava kymmenen prosenttia uusiutuvalla energialla vuoteen 2020 mennessä. Suomen tiukempi tavoite omassa ilmasto- ja energiastategiassa on ylittää 20 prosenttiin vuonna 2020 sekä vähentää hiilidioksidipäästöjä 15 prosenttia vuoden 2005 päästömäärästä. Polttoaineiden laatudirektiivi määrittelee bio-osuuksien enimmäismäärät, joita ne saavat sisältää. Dieselpolttoaineessa ns. ensimmäisen sukupolven biodieselin, transesteröityjen rasvahappojen metyyliesterin (Fatty acid methyl ester, FAME) osuus voi olla korkeintaan 7 prosenttia. Toisen sukupolven biopolttoaineen, vetykäsittelyn kasviöljyn (Hydrotreated vegetable oil, HVO), määrää ei ole rajoitettu. Tämä biopolttoaine ei ole biodiesel, vaan sitä kutsutaan uusiutuvaksi dieseliksi.<sup>43,44</sup>

Biodieselin hyviä puolia on sen riippumattomuus ulkoimaisesta tuontipolitiikasta ja alhaisempi saastuttavuus kuin maaöljystä valmistetulla dieselillä. Lisäksi se on biohajoavaa ja myrkytöntä. Kuitenkin hinnaltaan se on kalliimpaa.<sup>45</sup> Monia tutkimuksia onkin tehty kierrätettyjen kasviöljyjen sopivuudesta hinnaltaan halvemmän biodieselin valmistukseen, niin teknisesti kuin ympäristöhaittoja arvioiden. Kierrätetyllä kasviöljyllä on huomattu olevan potentiaalia biodieselin valmistukseen myös isommassa mittakaavassa. Vaihtoehtoisesti biodieselin valmistukseen viljellään öljykasveja, jotka eivät kelpaa ruuaksi. Jalostamalla jäteöljy hyötykäyttöön välttyttäisiin kilpailulta viljelyalasta ruuaksi tarkoitettujen öljykasvien kanssa.<sup>25,45–48</sup>

Kasviöljyjen käyttö sellaisenaan aiheuttaa polttomootoreissa ongelmia, kuten karstoittumista. Lisäksi öljy on liian viskoosia. Kasviöljyn palamisessa voi syntyä polysyklisiä, aromaattisia hiilivetyjä, jotka ovat mutageenisia yhdisteitä. Myös typpioksidi- sekä pienhiukkaspäästöjen on havaittu olevan suurempia kuin muilla diesel-polttoaineilla.<sup>23</sup> Vaihtoesteröinnillä parannetaan öljyn laatua polttoainekäyttöön sopivaksi. Reaktiossa tuotettu metyyliesteri on samankaltainen kuin perinteinen diesel. Perinteinen maaöljystä valmistetty diesel on hyvin voitelevaa sen rikkipitoisuuden takia. Polttoaineiden rikkipitoisuutta halutaan kuitenkin vähentää sen saastuttavuuden takia ja laissa määritellään sille enimmäispitoisuus. Biodiesel sopiikin hyvin polttoainekäyttöön sen hieman korkeamman viskositeetin ja siten

voiteleuvuuden takia.<sup>5</sup> Biodieselin käytön polttoaineena on havaittu vähentävän hiilimonoksidi-, hiilivety-, hiukkas- ja rikkioksidipäästöjä sekä muita myrkyllisiä kaasuja, mutta lisäävän hieman typpioksidipäästöjä. Lisäksi metanolijäämien on havaittu haurastuttavan kumisia osia suuttimissa sekä suodattimissa, joten metanolin puhdistaminen esteristä on tärkeää.<sup>49</sup> Biodieselin varastointi on haastavaa, sen hapettumisherkkyyden vuoksi.<sup>29</sup> Polttoainekäytön lisäksi vaihtoesteröity kasviöljy sopii moniin sovelluksiin, kuten esimerkiksi voiteluaineeksi tai muotiniirrotusaineeksi valuteollisuuteen.

Uusiutuvan dieselin setaaniluku on korkea ja stabiilisuus parempi kuin biodieselin, koska se ei sisällä yhtään happea. Kuitenkin valmistuskustannukset ovat korkeammat prosessin vaatimien laitteistojen ja vaativampien olosuhteiden takia.<sup>28</sup> Katalyyttinen vetykäsittely johtaa dieselmäiseen alkaaniin, jota voidaan käyttää dieselpolttoaineen tavoin tai se voidaan sekoittaa perinteisen dieselpolttoaineen sekaan. Tällaisen biosetaanin käytön on havaittu vähentävän pienhiukkaspäästöjä, samoin kuin hiilimonoksidi-, typpioksidin- ja hiilivety-päästöjä.<sup>5,29</sup> Suomessa uusiutuvaa dieseliä valmistetaan mm. palmuöljystä Neste Oilin tehtaalla Porvoossa. Neste Oilin NExBTL-teknologia on patentoitu menetelmä. Siinä öljy esikäsitellään ensin fosforihapolla ( $H_3PO_4$ ) ja emäksellä (NaOH) epäpuhtauksien poistamiseksi. Tämän jälkeen tehdään vedytys 330-450 °C:ssa ja 5 MPa:n paineessa. Lopputuotteena saadaan n-parafiineja, vettä, hiilidioksidia ja häkää. Katalyytteinä prosessissa toimivat NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tai CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kylmäominaisuuksien parantamiseksi saatu parafiiniseos vielä isomeroidaan eli hiilivetyketjun tiettyihin paikkoihin lisätään metyylihaaroja. Tässä dieselissä on sekä korkea setaaniluku että hyvät kylmäominaisuudet. Lisäksi se on korkealaatuinen ja rikittömä polttoaine.<sup>50</sup>

## 7 MUOTTIÖLJYT

Pintojen välistä vetovoimaa ja tarttumista ehkäisemään tai vähentämään käytetään irrotusaineita. Monissa teollisissa prosesseissa käytetään muotinirrotusaineita, esimerkiksi muovien ja polymeerien valmistuksessa sekä elementtiteollisuudessa. Irrotusaineen tulisi levitä muottiin tasaisesti, eikä se saa reagoida valettavan aineen tai muotin pinnan kanssa. Valutuotteen pintaan ei saa kertyä muutoksia irrotusaineesta, kuten esimerkiksi kuplia, reikiä tai värjäytyymiä. Koska usein irrotusaine joudutaan suihkuttamaan tai levittämään käsin, sen tulee olla terveydelle turvallinen käyttää.<sup>51</sup> Mineraaliöljypohjaisten tuotteiden sijaan voidaan käyttää muottiöljyinä mm. kasviöljyjä sekä kasviöljyistä valmistettuja estereitä tai emulsioita. Kasviöljyjen sisältämät polaariset ryhmät takaavat tarvittavan adheesion muotin pinnalle. Muottimateriaalit esimerkiksi betoniteollisuudessa ovat usein muovia, puuta tai metallia. Koska kasviöljyillä on vähäinen haihtuvuus, ohut kerros muotin pintaan riittää. Keuhkoille ja iholle haitallisia oireita sekä ympäristövahinkoja voidaan ehkäistä tai pienentää käyttämällä kasviöljyistä valmistettuja, biohajoavia muotinirrotusaineita.<sup>52</sup>

## 8 GLYSEROLI

Puhdas glyseroli on viskoosinen, myrkytön neste, joka on hajutonta. Glyseroli on liukoinen veteen sekä alkoholeihin, johtuen sen kolmesta hydroksyyli ryhmästä.

Kasviöljyn ja metanolin vaihtoesteröintireaktiossa sivutuotteena muodostunut glyseroli voi sisältää olosuhteista, reaktiosta ja lähtöaineista riippuen epäpuhtauksina mm. natriumkloridia (NaCl), metanolia, huomattavan määrän vettä, vapaita rasvahappoja sekä esteröintireaktiossa syntynyttä esterä emulgoituneena. Usein kuitenkin esteröintireaktion sivutuotteena muodostuvaa glyserolia ei ole taloudellisesti kannattavaa puhdistaa sen alhaisen kauppahinnan ja kalliin puhdistusprosessin takia. Tällä hetkellä yksinkertaisimmin glyserolia hyödynnetään polttamalla, jossa sitä ei tarvitse puhdistaa. Sen lämpöarvo on kuitenkin vain puolet fossiilisen polttoaineen lämpöarvosta, 17,96 MJ/kg.<sup>53,54</sup> Esteröintireaktiossa, jossa on käytetty heterogeenistä katalyyttiä, muodostuva glyseroli on puhtaampaa.<sup>28</sup>

Puhdasta glyserolia voidaan käyttää mm. lääketieteellisyydessä, hammastahnoissa, kosmetiikassa, elintarviketeollisuudessa, pinta-aktiivisena aineena, polymeerien valmistuksessa sekä voiteluaineena. Eläinten ruokinnassa glyserolia voidaan käyttää energian lähteenä mm. broilereiden, kanojen ja sikojen rehuissa. Kuitenkin glyserolin sisältämät epäpuhtaudet, kuten natriumpitoisuus ja myrkyllinen metanoli, voivat olla vaarallisia eläimille. Lakoissa ja liistereissä glyseroli toimii hygroskooppisena aineena.<sup>55,56</sup>

Glyserolia voidaan modifioida erilaisiksi kemikaaleiksi mm. katalyyttisillä reaktioilla ja biologisilla menetelmillä. Esimerkiksi selektiivisellä hapetusreaktiolla jalometallikatalyytin läsnäollessa voidaan valmistaa glyseriinihappoa, jonka käyttöä tutkitaan lääkeaineiden sekä kosmetiikassa käytettävien aineiden synteeseissä. Hydrogenolyysillä voidaan glyseroli hydrata metallikatalyyttiä käyttäen 1,2 -propanidioliksi, jota käytetään mm. jäähdystysnesteissä. Fermentaatioissa, erilaisia bakteerikantoja käyttäen, syntyy 1,3 -propanidiolia, jota voidaan käyttää polyesterikuiduissa. Lisäksi glyserolia esteröimällä voidaan valmistaa pinta-aktiivisia aineita, lipaasien katalysoimalla karboksylaatioreaktiolla muovien ja hartsien liuottimia sekä nitraamalla nitroglyserolia räjähteisiin ja sydänlääkkeisiin. Epäpuhtaudet glyserolissa voivat kuitenkin inhiboida biologisia reaktioita, estää

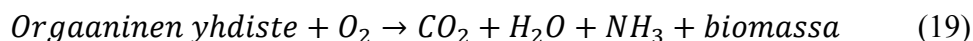


katalyyttien toimintaa sekä vaikuttaa reaktioiden taloudellisuuteen sekä ekotehokkuuteen.<sup>55,56</sup>

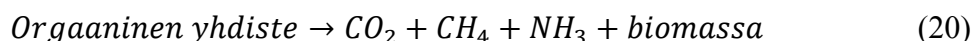
## 9 BIOHAJOAVUUS

Iso osa voiteluaineista kulkeutuu luontoon joko öljyvuotoina, onnettomuuksissa tai käytön aikana, esimerkiksi teräketjuista. Kasviöljypohjaisten tuotteiden olennaisiin ominaisuuksiin kuuluu, että ne ovat myrkyttömiä ja biohajoavia. Lisäaineita valittaessa tulee huomioida myös niiden ekotoksisuus, biohajoavuus sekä haitallisuus käyttäjälle. Euroopan Unionin direktiivin 67/548/ETY mukaan uudet aineet on testattava ihmisen terveydelle ja ympäristölle aiheutuvien riskien kartoittamiseksi hyväksytyillä menetelmillä.<sup>57</sup> EU:n komission strategiassa on ehdotettu, että direktiivi tulisi koskemaan myös jo olomassaolevia aineita, jotka on saatettu markkinoille enne syyskuuta 1981.<sup>58</sup> Myös erilaisia kansallisia vaatimuksia ja standardeja esiintyy erityisesti luontoon pääsevien aineiden biohajoavuudelle ja toksisuudelle.<sup>59</sup>

Biohajoavuus on luonnon oma tapa puhdistautua. Se on orgaanisen aineksen hajoamista bakteerien ja pieneliöiden avulla. Hajoaminen tapahtuu maaperässä tai vesistöissä. Aerobisessa hajoamisessa bakteerit käyttävät orgaanista ainesta ravinnokseen. Lopputuotteena syntyy hiilidioksidia, vettä, ammoniakkia ja biomassaa reaktioyhtälön (19) mukaisesti:



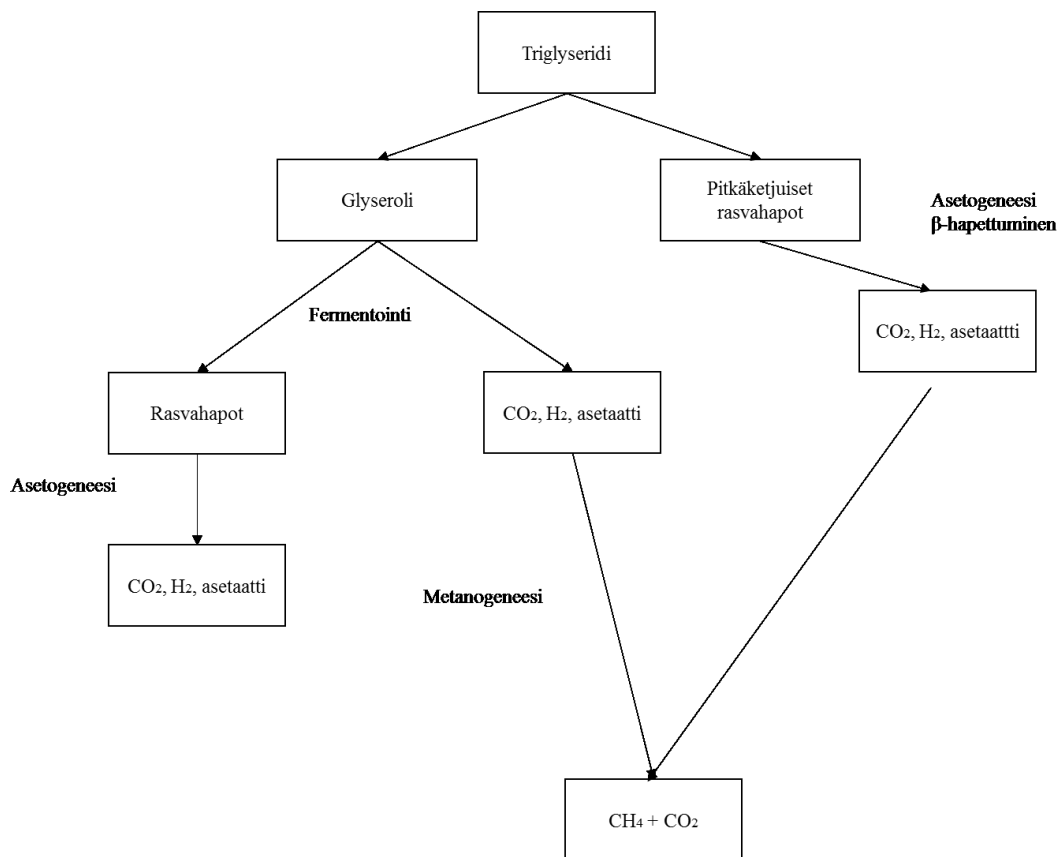
Aerobisen hajoamisen lisäksi tapahtuu myös anaerobista hajoamista, jossa hapettomissa olosuhteissa orgaaninen aines hajoaa muodostaen hiilidioksidia, metaania, ammoniakkia sekä biomassaa (yhtälö 20).<sup>60</sup>



Biohajoavuutta voidaan tutkia liuosfaasissa standardiolosuhteissa, luonnonvesissä, pohjavesissä sekä kiinteässä faasissa. Standardiolosuhteissa saadaan tuotettua vertailukelpoisia tuloksia biohajoavuudesta.<sup>61</sup> Luonnossa tapahtuvaan biohajoamiseen ja bakteerien toimintaan vaikuttaa useita tekijöitä. Bakteerit tarvitsevat kosteutta ja ravinteita. Kuivissa ja ravinneköyhissä maaperissä biohajoaminen hidastuu. Myös ilmasto-olosuhteilla on vaikutuksia, esimerkiksi jäisessä maassa ei tapahdu biohajoamista, toisaalta liian korkea lämpötila hidastaa

bakteerien toimintaa. Maaperän tai veden happamuudella on vaikutusta biohajoamisnopeuteen ja biohajoamisasteeseen.<sup>61,62</sup>

Maaperän veteen joutuessaan triglyseridit hajoavat pitkäketjuisiksi tyydyttyneiksi tai tyydyttymättöksi rasvahapoiksi ja glyseroliksi hydrolyysillä (ks. 3.1 Hydrolyyttinen hajoaminen). Glyseroli hajoaa ensin fermentaatiossa hiilidioksidiksi, asetaatiksi ja vedyksi, josta hajoaminen jatkuu edelleen metaaniksi ja hiilidioksidiksi metanogeenisten bakteerien avulla. Glyseroli voi hajota fermentaatiossa myös rasvahapoiksi, josta edelleen asetogeneesin kautta vedyksi, hiilidioksidiksi ja asetaatiksi. Pitkäketjuisten rasvahappojen hajoaminen asetogeneesissä  $\beta$ -hapettumisella tuottaa vetyä, hiilidioksidia sekä asetaattia, jotka edelleen muodostavat metaania sekä hiilidioksidia. Kuvassa 12 on esitetty triglyseridien anaerobinen hajoaminen.<sup>63</sup>



Kuva 12. Triglyseridien anaerobinen hajoaminen.<sup>63</sup>

Kasviöljypohjaisten voiteluaineiden, hydraulikkaöljyjen ja muottiöljyjen biohajoavuuden on havaittu olevan nopeampaa kuin mineraaliöljyjen.<sup>64,65</sup> Eräissä tutkimuksissa kasviöljystä valmistettujen teräketjuöljyjen biohajoavuus BOD

Oxitop -menetelmällä oli 60-69 prosenttia sekä muottiöljyjen yli 80 prosenttia (OECD 301F -standardiolosuhteissa 28 vuorokaudessa).<sup>3</sup> Teräketjuöljyjen hajoavuus maaperässä havaittiin olevan välillä 33,3 - 44,5 prosenttia 14 vuorokaudessa, jonka jälkeen hajoaminen vielä jatkui.<sup>66</sup> Pohjavedessä kasviöljypohjaiset teräketjuöljyt hajosivat 11,3 - 26,2 prosenttia. Samassa tutkimuksessa mineraaliöljy hajosi pohjavedessä korkeimmillaan 8,8 prosenttia. Jotkut mineraaliöljyt eivät hajoaneet juuri ollenkaan.<sup>64</sup> Maaöljystä jalostetun kevyen polttoöljyn biohajoavuus todettiin olevan OECD 301F -standardiolosuhteissa korkeimmillaan 32 %. Kuitenkin ravinteikkaammassa liuok-sessa biohajoavuus oli 70 %. Lisäksi kevyt polttoöljy hajosi pohjavedessä alle 2 %, ravinneköyhässä maaperässä 4 % sekä ravinnerikkaassa 18 %. Kun koetta jatkettiin 189 päivää, biohajoavuus oli 94 %.<sup>67</sup> Eri öljyjen erilaiset biohajoavuudet johtunevat niiden erilaisista kemiallisista koostumuksista.<sup>64</sup> Kaikissa tutkimuksissa käytettiin BOD Oxitop -menetelmää, joka on manometrinen respirometrinen menetelmä. Näytteen biohajoamista suljetussa puollossa havainnoidaan paineenmuutoksesta, joka syntyy bioajoamisen seurauksena. Menetelmän on osoitettu olevan luotettava ja tarkka.<sup>64,68</sup>

## 10 YMPÄRISTÖMERKIT

Ympäristömerkeillä voidaan merkitä tuotteita, jotka täyttävät niille määritetyt kriteerit. Niillä merkitään tuotteita, joita on hyväksyttävää käyttää ympäristönäkökohdat huomioiden. Voiteluainemarkkinoilla merkkejä suositaan erityisesti teräketjuöljyille, muottiöljyille, hydraulikkaöljyille ja muille tuotteille, joita käytössä levittyy luontoon tai riski onnettomuuksille ja vuodoille on suuri. Tuotteista (pääraaka-aine sekä lisäaineet) arvioidaan ja testataan ekotoksiset ominaisuudet, biohajoavuus, tekninen toimivuus sekä valmistusmenetelmät ja -välineet. Euroopan alueella arvostettuja ympäristömerkkejä ovat esimerkiksi saksalainen ”der Blaue Engel”, pohjoismaissa joutsenmerkki ja EU:n alueella kukkamerkki. Myös erilaiset luettelot toimivat ympäristömerkin tavoin, kuten Ruotsissa SP-lista (SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut) sekä Saksassa *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe* (FNR) ”Positiveliste”. Luetteloihin on listattu asianmukaiset standardit ja vaatimukset täyttävät voiteluaineet, joista nopeasti voi tarkistaa, onko tuote ympäristöhyväksytty. Erityisesti sertifioituissa metsissä on velvoite käyttää mm. tällaisia hyväksytyjä voiteluaineita. Myös yritysten ISO14001 -sertifiointia suositaan ympäristöasioiden hallinnassa.<sup>59,69</sup>

Ympäristömerkeillä helpotetaan kuluttajia valitsemaan ympäristövaikutuksiltaan hyväksyttäviä tuotteita. Ympäristömerkeillä ja -standardeilla ohjataan valmistajia valitsemaan ympäristöä säästäviä valmistusmenetelmiä ja raaka-aineita elinkaariarviointimallia (LCA eli Life Cycle Assessment) soveltaen, kuitenkin niin, että tekniset vaatimukset täyttyvät.<sup>70</sup> Voiteluaineita, joiden ympäristölle aiheuttamat haitat tai uhat on minimoitu, kutsutaan ympäristöön soveltuviksi voiteluaineiksi (Environmentally adapted lubricants, EAL). Tähän kategoriaan sopivista voiteluaineista on arvioitu biohajoavuus, raaka-aineiden uusiutuvuus, toksisuus, biokertyvyys, LCA sekä energian ja polttoaineen kulutus koko tuotteen elinkaaren aikana.

## 11 TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT

Kuluttajien kasvava ympäristötietoisuus kasvattaa biotuotteiden kysyntää. Se asettaa yrityksille paineita ekologisuudesta sekä LCA:sta. Voiteluaineteollisuus on jatkuvan muutoksen alla. Kuluttajat vaativat paremmilla ominaisuuksilla varustettuja voiteluaineita, unohtamatta kuitenkin niiden ekologisuutta. Biohajoavia voiteluaineita saadaan varusteltua huippuominaisuuksin yhdistämällä kasviöljy synteettisten hiilivety-yhdisteiden ja räätälöityjen lisäaineiden kanssa.<sup>5</sup> Tulevaisuuden ns. vihreät voiteluaineet säästävät energiaa, vähentävät jätteiden määrää ja minimoivat laitteistojen kulumista, kuitenkin niillä on mahdollisimman pitkä toiminta-aika, jolloin vaadittavien voiteluaineiden käyttömäärät vähenevät.<sup>70</sup>

Biohajoamattomia lisäaineita sisältävien käytettyjen voiteluaineiden hävityksestä veloittavat jätemaksut kannustavat ekologisten tuotteiden käyttöön.<sup>5</sup> Myös ympäristömerkkien käyttö lupa edellyttää, että tuote sisältää tietyn määrän biopohjaista raaka-ainetta.

Biopohjaisten polttoaineiden käyttö lisääntynee vuosittain EU:n veloitteiden mukaisesti. Biodieselin ja vetykäsittelyn kasviöljyn kehitys suuntautuu kustannustehokkaiden menetelmien ja katalyyttien kehittelyyn sekä erityisesti syötäväksi kelpaamattomien raaka-aineiden jalostukseen. Muun muassa käytettyjen kasviöljyjen hyödyntämisessä on huomattavaa potentiaalia mm. biodieselin valmistukseen. Useita tutkimuksia on suoritettu ei-syötävien öljykasvien hyödyntämisestä, mutta siihen liittyy kyseenalainen kilpailu viljelyalasta ruokana hyödynnettävien kasvien kanssa.<sup>48</sup>

## 12 YHTEENVETO

Kasviöljyjen kemiallisia ominaisuuksia voidaan hyödyntää erityisesti voiteluaineiden ja polttoaineiden käytössä. Kasviöljyjen sisältämät polaariset rasvahapot takaavat erinomaisen voitelevuuden metallipinnoilla ja samalla ne ehkäisevät pintojen korroosiota. Lisäksi ne ovat biohajoavia ja turvallisia käyttää. Kuitenkaan sellaisenaan ne eivät sovellu vaativaan käyttöön, koska ne eivät kestä kovin hyvin kylmyyttä ja ovat alttiita hapettumiselle. Kasviöljyjen kemiallisella modifioinnilla sekä lisäaineilla voidaan parantaa haluttuja ominaisuuksia käyttökohteen mukaan.

EU velvoittaa korvaamaan 10 prosenttia liikenteessä käytettävien polttoaineiden energiasisällöstä uusiutuvalla energialla vuoteen 2020 mennessä. Korvaavana polttoaineena voidaan käyttää ensimmäisen sukupolven biodieseliä tai toisen sukupolven vetykäsiteltyä kasviöljyä.

Paikalliset ja kansalliset säädökset sekä suositukset edesauttavat biotuotteiden valintaa. Erilaisilla ympäristömerkeillä yritetään kannustaa valmistamaan ja käyttämään haitattomampia tuotteita. EU:n ja Suomen jätepolitiikassa painotetaan jätevirtojen hyödyntämistä. Jätelaissa 646/2011 määritellyt jätteet on ensisijaisesti yritettävä käyttää uudelleen tai kierrätettävä. Syötäväksi kelpaamattoman kasviöljyn, erityisesti käytetyn ruokaöljyn jalostaminen ja tuotteistaminen, toteuttaa kestävä kehityksen periaatteita.

## 13 LÄHTEET

1. Ympäristöministeriö. *Suomen ympäristö*. **2008**, 32.
2. Finlex. *Jätelaki 646/2011*. 2011.  
<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110646#Lidp373648>. Haettu 30.3.2015.
3. Prokkola, H., Kuokkanen, T., Lassi, U. *Green Sustain Chem*. **2012**, 2, 133-140
4. Salimon, J., Salih, N., Yousif, E. *Eur J Lipid Sci Technol*. **2010**, 112, 519-530.
5. Rudnick L.R. (toim.), *Synthetics, Minerals Oils, and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology*, 2. painos, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2013, s.375-412.
6. Thomas, A., *Fats and Fatty Oils, Ullmann's Encycl Ind Chem*. 2012.
7. Triglyceride Molecules Gallery, 2010, *A Rough Guide*,  
[http://www.reducetriglycerides.com/reader\\_triglyceride\\_molecules.htm](http://www.reducetriglycerides.com/reader_triglyceride_molecules.htm).  
Haettu 22.4.2014.
8. Fox, N.J., Stachowiak, G.W. *Tribol Int*. **2007**, 40, 1035-1046.
9. Quinchia, L. A., Delgado, M. A., Franco, J.M., Spikes, H. A., Gallegos, C. *Ind Crops Prod*. **2012**, 37, 383-388.
10. Mathews, C.K., van Holde, K.E., Ahern, K.G. *Biochemistry*, 3. painos, Addison Wesley Longman, 2000, 313-357.
11. Cvengroš, J., Cvengrošová, Z. *Biomass and Bioenergy*. **2004**, 27, 173-181.
12. Takeoka, G.R., Full, G.H., Dao, L.T. *J Agric Food Chem*. **1997**, 45, 3244-3249.
13. Lin, S., Akoh, C.C., Reynolds, A. E. *Food Res Int*. **2001**, 34, 159-166.
14. Maskan, M. *Eur Food Res Technol*. **2003**, 218, 20-25.
15. Dobarganes, C., Márquez-Ruiz, G., Velasco, J. *Eur J Lipid Sci Technol*. **2000**, 102, 521-528.
16. Pokorny, B.J. *Grasas Aceites*. **1998**, 49, 265-270.
17. Choe, E., Min, D.B. *J Food Sci*. **2007**, 72, 77-86.



18. Napari, P. *Orgaaninen Kemia*. 2.-5. painos, Oy Edita Ab, Helsinki, 2001. s.255.
19. Akoh, C.C., Min, D.B. (toim.), *Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, 3. painos, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2008, s.189-202.
20. Tseng, Y-C., Moreira, R., Sun, X. *Int J Food Sci Technol*. **1996**, *31*, 287-294.
21. Finlex. 2012. *Valtioneuvoston asetus jätteistä 179/2012*. <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2012/20120179>. Haettu 12.12.2014.
22. Karvonen, L., Lassi, U., Kuokkanen, T. *Report Series in Chemistry-Materiaalitehokkuuden Edistäminen Ympäristölainsäädännön Keinoin*, Oulun yliopisto, 2011.
23. Krahl, J., Knothe, G., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Hallier, E., Westphal, G., Bünger, J. *Fuel*. **2009**, *88*, 1064-1069.
24. Dyer, J.M., Stymne, S., Green, A.G., Carlsson, A.S. *Plant J*. **2008**, *54*, 640-655.
25. Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Surendhar, A., Thirumarimurugan, M., Kannadasan, T. *J Energy*. **2013**, *1*, 1-10.
26. Wagner, H., Luther, R., Mang, T. *Appl. Catal., A*. **2001**, *221*, 429-442.
27. Trasarti, A. F., Segobia, D.J., Apesteguía, C.R., Santoro, F., Zaccheria, F., Ravasio, N. *J Am Oil Chem Soc*. **2012**, *89*, 2245-2252.
28. Vonortas, A., Papayannakos, N. *WIREs Energy Environ*. **2014**, *3*, 3-23.
29. Aatola, H., Larmi, M., Sarjovaara, T., Mikkonen, S. *SAE Int. J. Engines*. **2009**, *1*, 1251-1262.
30. Ahlbom, J., Duus, U. *Rena Smörjan. Rapport Från Kemikalie-Inspektionen 8/92*, Göteborg, 1992.
31. Wilson, B. *Ind Lubr Tribol*. **1998**, *50*, 6-15.
32. Lea, C.W. *Ind Lubr Tribol*. **2002**, *54*, 268-274.
33. Castro, W., Weller, D.E., Cheenkachorn, K., Perez, J.M. *Tribol Int*. **2005**, *38*, 321-326.
34. Rudnick, L.R. (toim.), *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*, 2. painos, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009, s. 357-375, 421-454.
35. Mang, T., Noll, S., Bartels, T. *Lubricants*, 1. Fundamentals of Lubricants and Lubrication, *Ullmann's Encycl Ind Chem*. 2012.

36. Ahmed, N.S., Nassar, A.M. 2011. *Tribology-Lubricants and Lubrication*. <http://www.intechopen.com/books/tribology-lubricants-and-lubrication/lubricating-oil-additives>. Haettu 30.11.2014.
37. Mang T., Braun, J., Dresel, W., Omeis, J. Lubricants, 2. Components, *Ullmann's Encycl Ind Chem*. 2012.
38. Asadauskas, S., Erhan, S.Z. *J Am Oil Chem Soc*. **1999**, 76, 313-316.
39. Klemchuk, P.P. Antioxidants, *Ullmann's Encycl Ind Chem*. 2012.
40. Quinchia, L.A., Delgado, M.A., Reddyhoff, T., Gallegos, C., Spikes, H.A. *Tribol Int*. **2014**, 69, 110-117.
41. Adhvaryu, A., Erhan, S., Perez, J. *Wear*. **2004**, 257, 359-367.
42. Singh, A.K., Singh, R.K. *J Surfactants Deterg*. **2012**, 15, 399-409.
43. Lonza, H., Hass, H., Maas, A., Reid, K.D., Rose, L. *Programme JECB. EU Renewable Energy Targets in 2020: Analysis of Scenarios for Transport Fuels*, Publications Office of the European Union, 2011.
44. Työ ja elinkeinoministeriö. *Työ- ja elinkeinoministeriön Julkaisuja, Energia ja ilmasto*. **2013**, 8, 9-14.
45. Fan, X., Burton, R., Austic, G. *Open Fuels Energy Sci J*. **2009**, 2, 113-118.
46. Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. *Bioresour Technol*. **2003**, 89, 1-16.
47. Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M. *Bioresour Technol*. **2003**, 90, 229-240.
48. Pinzi, S., Leiva-Candia, D., López-García, I., Redel-Macías, M.D., Dorado, M.P. *Biofuels, Bioprod. Bioref*. **2014**, 8, 126-143.
49. Tickel, J., Tickel, K. *From the Fryer to the Fuel Tank; A Complete Guide to Using Vegetable Oil as An Alternative Fuel*, 2. painos, GreenTeach Publishing, Sarasota, 1999.
50. Siitonen, J., Stade, S. Nesteen biodieselprosessi. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Kemiantekniikan osasto, 2006.
51. Lammerting, H. Release Agents. *Ullmann's Encycl Ind Chem*. 2012.
52. Brito, J., Santos, R., Branco, F.A. *Mater Struct*. **2000**, 33, 262-269.
53. Quispe, C.A.G., Coronado, C.J.R., Carvalho, Jr. J.A. *Renew Sustain Energy Rev*. **2013**, 27, 475-493.

54. Haynes, W.M., (toim.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92. painos. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2011.
55. Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Pina, C. *Angew Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4434-4440.
56. Yang, F., Hanna, M. A., Sun, R. *Biotechnol. Biofuels*. **2012**, *5*, 13.
57. Euroopan Unionin direktiivi 67/548/ETY. *Euroopan Yhteisöjen Virallinen Lehti*. **1967**, 196/1.
58. Comission of the European Communities. *White Paper-Strategy for a future Chemicals Policy*, Brussels, 2001.
59. Bartz, W.J. *Tribol Int.* **1998**, *31*, 35-47.
60. Prokkola, H., Kuokkanen, T. 2011. *Biohajoavuuden Määrittäminen Vedessä, INFO HighBio F40*.  
[https://ciweb.chydenius.fi/project\\_files/HighBio projekti INFO/INFO HighBio F40.pdf](https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/HighBio%20F40.pdf). Haettu 9.4.2015.
61. Prokkola, H., Kuokkanen, M., Kuokkanen, T. 2011. *Biohajoavuuden Määrittäminen Kiinteässä Faasissa Bod Oxitop-Menetelmällä, INFO HighBio F62*.  
[https://ciweb.chydenius.fi/project\\_files/HighBio projekti INFO/INFO HighBio F62.pdf](https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/HighBio%20F62.pdf). Haettu 9.4.2015.
62. Kaakinen, J., Vähäoja, P., Kuokkanen, T., Roppola, K. *J Autom Methods Manag Chem.* **2007**, *2007*, 1-7.
63. Winter, J., Jördening, H.-J. (toim.), *Environmental Biotechnology, Concepts and Applications*, 1. painos, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, 20-22.
64. Vähäoja, P., Kuokkanen, T., Välimäki, I., Vuoti, S., Perämäki, P. *Anal Bioanal Chem.* **2005**, *381*, 445-450.
65. Kuokkanen, T.J., Saukkoriipi, J., Vuoti, S. *Metsätieteen aikakauskirja*. **2003**, *3*, 291-299.
66. Vähäoja, P., Roppola, K., Välimäki, I., Kuokkanen, T. *Int J Environ Anal Chem.* **2005**, *85*, 1065-1073.
67. Karhu, M., Kaakinen, J., Kuokkanen, T., Rämö, J. *Water Air Soil Pollut.* **2008**, *197*, 3-14.
68. Kuokkanen, T., Vähäoja, P., Välimäki, I., Lauhanen, R. *Int J Environ Anal Chem.* **200**, *84*, 677-689.
69. Norrby, T. *Ind Lubr Tribol.* **2003**, *55*, 268-274.

70. Boyde, S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 293-307.