



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

NANOSELLULOOSA VESITEKNIIKAN SOVELLUKSISSA

Aino Kaijankoski

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Toukokuu 2023

TIIVISTELMÄ

Nanoselluloosa vesitekniikan sovelluksissa

Aino Kajjankoski

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2023, s. 28

Työn ohjaaja yliopistolla: Elisa Koivuranta

Tämän työn tavoitteena on tutustua nanoselluloosamateriaaleihin ja niiden käyttöön vedenpuhdistuksessa. Työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena, jossa on tutustuttu viimeaikaisiin tutkimustuloksiin liittyen nanoselluloosaan ja sen käyttöön veden puhdistuksessa.

Selluloosa on kasvien soluseinän pääkomponentti, mikä tekee siitä maailman yleisimmän polymeerin. Raaka-aineena selluloosa on uusiutuvaa, kestävää sekä biohajoavaa. Selluloosasta voidaan eristää nanoselluloosaa kemiallisin ja mekaanisin menetelmin. Lisäksi tietyt bakteerilajikkeet tuottavat nanoselluloosaa. Nanoselluloosamateriaalit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään, jotka ovat nanoselluloosakiteet, nanoselluloosafibrillit ja bakteeriselluloosa. Ryhmät erotellaan toisistaan valmistustavan ja ominaisuuksien mukaan sekä ne voivat jakautua edelleen pienempiin alaryhmiin.

Väestönkasvun ja teollistumisen myötä vedenpuhdistuksen tarve kasvaa jatkuvasti. Tehokkaalla ja ympäristöystävällisellä jäteveden käsittelyllä voidaan minimoida ympäristövaikutukset. Nanoselluloosamateriaaleja ja niiden johdannaisia voidaan hyödyntää jäteveden käsittelyssä sekä veden puhdistuksessa. Erilaisia puhdistusmenetelmiä ovat muun muassa adsorptio, membraanierotus, koagulaatio, flokkaus, katalyyttinen erotus ja desinfiointi. Näiden menetelmien avulla kunnallisesta tai teollisesta jätevedestä voidaan poistaa esimerkiksi raskasmetalleja, väriaineita, orgaanisia kiintoaineita, lääkaineita, bakteereja, viruksia, öljyjä ja suoloja.

Ominaisuuksiensa ansiosta nanoselluloosa on erittäin potentiaalinen materiaali korvaamaan tällä hetkellä jäteveden käsittelyssä käytössä olevia materiaaleja. Pinnan modifioinnin mahdollisuudet lisäävät huomattavasti materiaalin käyttömahdollisuuksia

teknillisissä sovelluksissa. Nanoselluloosamateriaalien käyttäminen teollisen mittakaavan vedenpuhdistuksessa on kuitenkin vielä vähäistä ja haasteellista. Aiheeseen liittyvien tutkimusten toivotaan lähitulevaisuudessa ratkaisevan suuren mittakaavan vedenpuhdistuksen liittyvät haasteet.

Asiasanat: nanoselluloosa, vedenpuhdistus, jäteveden käsittely, adsorptio, membraanierotus

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	4
2 Selluloosa materiaalina	5
2.1 Selluloosa	5
2.2 Nanoselluloosa	6
3 Selluloosananomateriaalit	8
3.1 Selluloosananokiteet (CNC).....	8
3.2 Selluloosananofibrillit (CNF).....	10
3.3 Bakteriselluloosa (BC)	12
3.4 Muut selluloosananomateriaalit	13
4 Nanoselluloosa vedenpuhdistuksessa.....	14
4.1 Vedenpuhdistuksen tarve	14
4.2 Adsorptio nanoselluloosamateriaalien avulla	15
4.2.1 Raskasmetalli-ionien adsorptio	15
4.2.2 Väriaineiden adsorptio.....	16
4.3 Nanoselluloosa membraanina	17
4.3.1 Suolanpoisto vedestä nanoselluloosapohjaisten membraanien avulla	19
4.4 Koagulaatio ja flokkaus.....	19
4.4.1 Koagulaatio.....	20
4.4.2 Flokkaus	20
4.4.3 Nanoselluloosa flokkauksessa	21
4.5 Katalyyttinen hajotus nanoselluloosan avulla	22
4.6 Desinfointi.....	23
5 Yhteenveto	24

LÄHDELUETTELO

1 JOHDANTO

Tämä työ on toteutettu kirjallisuuskatsauksena, jonka tarkoituksena oli perehtyä erilaisiin nanoselluloosamateriaaleihin sekä niiden käyttöön jäteveden käsittelyssä ja veden puhdistuksessa. Työn kirjoittamista varten perehdyttiin tutkimustuloksiin ja artikkeleihin aiheeseen liittyen.

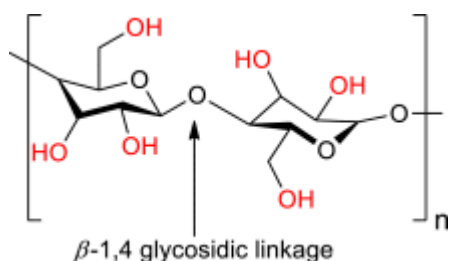
Työn alussa tutustutaan yleisellä tasolla selluloosa- ja nanoselluloosamateriaaleihin. Tämän jälkeen perehdytään yksityiskohtaisemmin nanoselluloosamateriaalien pääryhmiin, niiden valmistukseen, ominaisuuksiin ja käyttötarkoituksiin. Seuraavassa kappaleessa tutustutaan vedenpuhdistuksen tarpeeseen ja erilaisiin vedenpuhdistus menetelmiin sekä siihen, kuinka nanoselluloosamateriaaleja hyödynnetään näissä vedenpuhdistustekniikoissa. Kappaleessa tutustutaan myös siihen, millaisia eri epäpuhtauksia jätevedestä voidaan erottaa ja millä mekaniikalla erotus tapahtuu. Lopuksi kootaan tulokset yhteen, muodostetaan tuloksista taulukko ja pohditaan nanoselluloosamateriaalien sekä vedenpuhdistuksen tulevaisuutta.

Työssä tutustuttiin viimeaikaisimpiin tutkimustuloksiin liittyen veden puhdistukseen nanoselluloosamateriaalien avulla. Selluloosa on maailman yleisin polymeeri, mikä tekee siitä kiinnostavan ja potentiaalisen komponentin vedenpuhdistukseen. Raaka-aineena se on uusiutuvaa sekä biohajoavaa. Selluloosasta voidaan kemiallisin ja mekaanisin menetelmin eristää nanoselluloosaa. Nanoselluloosaa voidaan hyödyntää adsorptiossa, membraanierotuksessa, koaguloinnissa, flokkauksessa, katalyyttisessä hajotuksessa ja desinfioinnissa. Näiden puhdistusmenetelmien avulla vedestä voidaan poistaa erilaisia haitallisia materiaaleja.

2 SELLULOOSA MATERIAALINA

2.1 Selluloosa

Selluloosa koostuu vedystä, hapestä ja hiilestä ($C_6H_{10}O_5$) ja se on puiden sekä kasvien soluseinän pääkomponentti, mikä tekee siitä maailman yleisimmän orgaanisen yhdisteen. Selluloosa on lineaarinen biopolymeeri, joka koostuu β -glykosidisilla 1,4-sidoksilla toisiinsa liittyneistä glukoosianhydridiyksiköistä. Jokaisessa vedettömässä glukoosisegmentissä on yksi pää hydroksyyliiryhmä ja kaksi sekundääristä hydroksyyliiryhmää. Selluloosaketjut koostuvat amorfisista ja kiteisistä rakenteista, joita ylläpitävät vetysidokset, Van der Waals'in vuorovaikutukset sekä kovalenttiset sidokset. (Norfarhana et al. 2022) Lineaarisen muotonsa vaikutuksesta se muodostaa usein vetysidoksia viereisten molekyylien kanssa. Kuvassa 1 on esitelty selluloosan rakennekaava.



Kuva 1. Selluloosan rakennekaava. (Zubair et al. 2021)

Pohjoismaisten puulajien kuiva-ainepitoisuudesta noin 40–50 % on selluloosaa ja sen pääsääntöinen sijainti on soluseinän sekundäärisessä osassa. Sen ansiosta soluseinä saavuttaa sen lujuuden sekä kuitujen hyvän vetolujuuden. Selluloosa on luonnonpolymeerinä biohajoava ja uusiutuva raaka-aine, jota voidaan sen ominaisuuksien takia hyödyntää monissa eri tekniikan alan sovelluksissa. Sitä on jo pitkään hyödynnetty niin rakentamisessa, vaatteiden raaka-aineena, energian lähteenä kuin paperin valmistukseen vaadittavan sellumassan valmistamisessa. (Kangas 2014) Vaikka selluloosaa on hyödynnetty jo vuosisatojen ajan erilaisissa teknillisissä sovelluksissa, ovat sen rakenne ja kemiallinen koostumus olleet pitkään epätarkasti määriteltyjä. Tietämys molekyyli-rakenteesta kasvoi merkittävästi vasta

röntgendiffraktion, elektronimikroskopian ja neutronisironatekniikan kehittyessä. (Dufresne 2017)

Viime aikoina selluloosaa on tutkittu paljon ja erityistä kiinnostusta on herättänyt selluloosananomateriaalit ja niiden monipuoliset käyttömahdollisuudet. Suuri kiinnostus nanoselluloosaa kohtaan on johtunut pääasiassa sen suotuisista ominaisuuksista verrattuna synteettisiin polymeereihin. (Moyo et al. 2022) Yksi suurimmista syistä kiinnostuksen lisääntymiseen selluloosa- ja nanoselluloosamateriaaleja kohtaan on tarve vähentää öljypohjaisten tuotteiden ja energianlähteiden käyttöä. Selluloosa on erittäin kevyt materiaali, joka omaa sopivassa suhteessa hyvät lujuus, jäykkyys ja taipuvuus ominaisuudet, mikä tekee siitä erittäin potentiaalisen materiaalin moniin tulevaisuuden teknillisiin sovelluksiin. (Kangas 2014)

2.2 Nanoselluloosa

Yleisesti nanomateriaalit määritellään materiaaleina, joissa ainakin yksi ulottuvuus on välillä 1–100 nanometriä. Nanoselluloosamateriaalien ominaisuudet ovat hyvin pitkälle samanlaisia kuin itse selluloosan. Ne ovat hydrofiilisiä, laajasti kemiallisesti muunneltavissa sekä niiden avulla voidaan muodostaa monia erilaisia ja monipuolisia kuiturakenteita. Ensimmäiset tutkimukset selluloosan hajottamisesta nanokokoiseksi julkaistiin jo 1980-luvun alkupuolella. Tuohon aikaan nanoselluloosan tuotanto oli kuitenkin kallis ja energiaa vaativa prosessi, jonka takia tuotteen hinta nousi korkealle, mikä puolestaan hidasti kaupallista toimintaa. Korkeiden kustannusten takia kiinnostus materiaalia kohtaan hiipui useampien vuosikymmenien ajaksi, jonka jälkeen 2000-luvun alussa kiinnostus kasvoi jälleen. (Kangas 2014)

Nanoselluloosan valmistuksessa voidaan käyttää monia selluloosakuituja sisältäviä materiaaleja, joista suosituin on saatavuutensa takia puu. Nanoselluloosan eristäminen puusta on kuitenkin monimutkaista ja haasteellista, mikä rajoittaa puun käyttöä sellaisenaan. Useasti puuta suositumpia materiaaleja ovat ligniiniköyhät materiaalit, sillä ligniinin vähyys tekee selluloosan erottamisesta helpompaa. Lisäksi hyvin käyttökelpoisia raaka-aine materiaaleja ovat yksivuotiset kasvit ja maatalouden

sivutuotteet, kuten sokeriruoko, vehnänkorret ja pellava. Lisäksi jotkin bakteerit pystyvät tuottamaan selluloosarihmastoa. Valmistustavan, ominaisuuksien ja koon mukaan nanoselluloosamateriaalit voidaan jakaa kolmeen pääryhmään, jotka ovat selluloosananokiteet, selluloosananofibrillit ja bakteeriselluloosa. Nämä voivat vielä edelleen jakautua pienempiin alaryhmiin ominaisuuksiensa perusteella. (Kangas 2014)

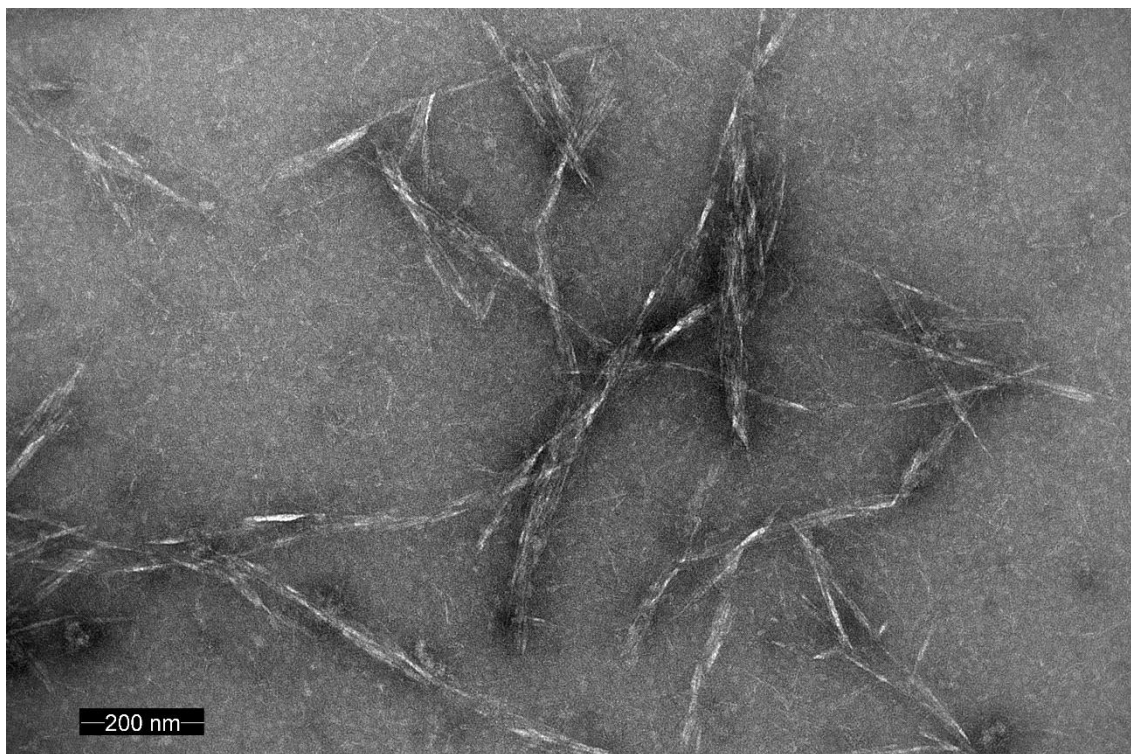
Nanoselluloosapohjaiset materiaalit voivat olla kierrätettäviä, myrkyttömiä, hiilineutraaleja ja kestävän kehityksen mukaisia. Lisäksi nanoselluloosamateriaaleilla on korkea mekaaninen lujuus, suuri spesifinen pinta-ala ja korkea muokattavuus. Nanoselluloosan erityisominaisuuksiin kuuluu optinen läpinäkyvyys, selluloosakuitujen ketjujen pituus sekä korkea hajoamisaste. (Reshmy et al. 2021) Niitä voidaan myös helposti yhdistellä muihin materiaaleihin, jolloin saadaan haluttuja ominaisuuksia sisältäviä biopohjaisia tuotteita.

Komposiitteja sisältävät nanoselluloosat ja pinnan ominaisuuksiltaan eri tavoin muokatut nanoselluloosat ovat valmistettu käytettäväksi erilaisissa vedenpuhdistusprosesseissa. Esimerkiksi adsorptio, membraanierotus, flokkaus, koagulaatio, katalyyttinen hajoaminen, sekä tietynlaiset desinfioinnit hyödyntävät nanoselluloosaa epäpuhtauksien erottamiseen vedestä. (Zubair et al. 2021) Nanoselluloosan pintaominaisuuksista voidaan muokata hydrofiilisyyttä sekä kationien ja anionien suhdetta pinnalla, jotka tekevät nanoselluloosasta erittäin potentiaalisen materiaalin veden puhdistukseen. Tulevaisuudessa nanoselluloosalla tulee olemaan suuri rooli veden suodatuksessa ja puhdistuksessa sekä ympäristön kunnostamisessa. (Reshmy et al. 2021)

3 SELLULOOSANANOMATERIAALIT

3.1 Selluloosananokiteet (CNC)

Nanokiteistä selluloosaa saadaan eristettyä biomassasta happohydrolyysin avulla samalla kontrolloiden käsittelyaikaa, lämpötilaa sekä happo-selluloosasuhdetta. Happona käytetään yleensä vahvaa mineraalihappoa, kuten rikkihappoa (H_2SO_4). Happohydrolyysin avulla poistetaan selluloosaketjun amorfisia alueita, jotka sisältävät ligniiniä ja epäpuhtauksia. (Tshikovhi et al. 2020) Käsittelyn jälkeen materiaaliin kohdistetaan mekaanista voimaa, esimerkiksi ultraäänen tai sonikoinnin avulla. Mekaanisen käsittelyn tuotteena saadaan sauvamaisia nanoselluloosakiteitä, joiden leveys on tyypillisesti 2–20 nm, pituusjakauman ollessa laajempi 100–600 nm. Käsittelyn ansiosta materiaalin amorfiset alueet ovat vähentyneet ja kiteisyysaste on saatu korkeaksi, noin 62–90 %. Kiteisen rakenteensa takia ne eivät ole taipuisia tai notkeita, eivätkä ne myöskään sisällä haaroja. (Kangas 2014) Tyypillisesti nanoselluloosakiteiden rakenne on sauva- tai neulamainen. Korkean kiteisyysasteen lisäksi CNC:n erityisominaisuuksiin kuuluvat laaja pinta-ala, korkea lämpöstabiilisuus sekä hyvät lujuusominaisuudet. (Reshmy et al. 2021) Kuvassa 2 on esitetty nanoselluloosakiteiden rakennetta elektronimikroskoopilla kuvattuna.



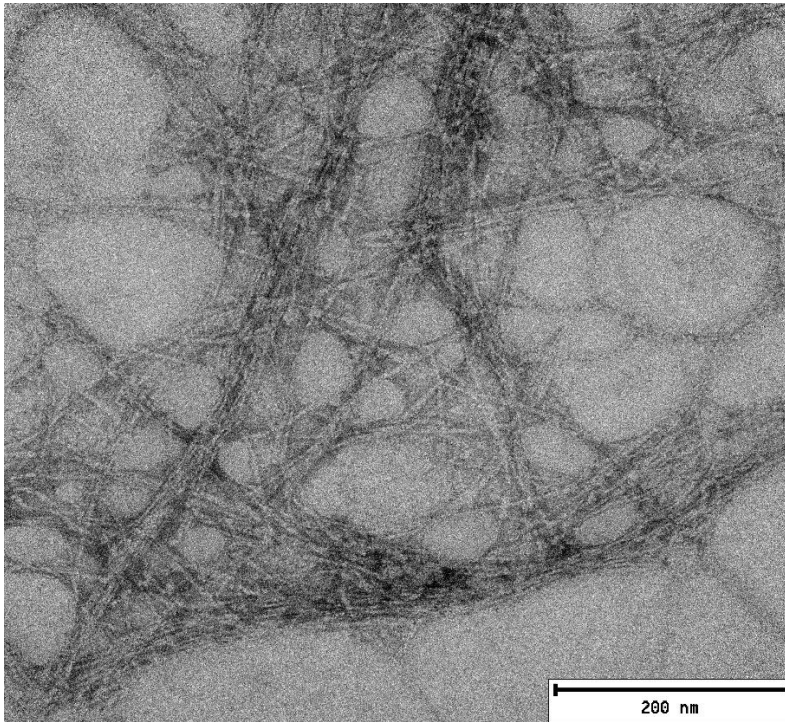
Kuva 2. Elektronimikroskooppikuva nanoselluloosakiteistä (Kuvaaja: Terhi Suopajärvi)

Rikkihapolla valmistetulla CNC:llä on hyvät lämpöstabiilisuusominaisuudet, jotka ovat seurausta sulfaattiesterin kiinnittymisestä partikkelien pinnoille. (Tshikovhi et al. 2020) Hydrolyysissä kiinnittyneen sulfaattiesteriryhmän vaikutuksesta partikkelit saavat vahvan negatiivisen varauksen, joka tekee niistä kolloidaalisesti vakaita eivätkä ne aggregoidu. (Kangas 2014) Rikkihapon käyttö tuo kuitenkin mukanaan joitain rajoituksia käyttömahdollisuuksiin, sillä sulfaattiryhmät altistavat materiaalin korroosiolle. Lisäksi valmistuksessa täytyy huomioida hapon taloudellinen talteenotto sekä eri mahdollisuudet hapon neutralointiin. (Tshikovhi et al. 2020)

Selluloosananokiteiden veteen liukenemattomuus ja korkea vedenpidätyskyky ovat arvokkaita ominaisuuksia, kun aineita käytetään vedenpuhdistuksessa.

3.2 Selluloosananofibrillit (CNF)

Selluloosananofibrillejä valmistetaan mekaanisesti puukuituja rasittamalla, näin saadaan soluseinän muodostavat yksittäiset mikrofibrillit erottumaan toisistaan. Mekaaninen käsittely edellyttää usein esikäsittelyä, joka voi olla esimerkiksi ligniinin poistaminen, selluloosan entsyymaattinen hydrolyysi ja/tai pinnan kemialliset modifikaatiot. (Toivonen 2017) Kuitujen mekaaninen käsittely tapahtuu esimerkiksi jauhimessa tai fluidisaattorissa. Sellukuituja fibrilloimalla saavutetaan hyvin heterogeenista materiaalia, joka koostuu eri fibrillaatioasteella olevista kuiduista, kuten mikro- ja nanoskaalan kuiduista, nanokuitukimpuista tai isommista kuitujakeista. Tällaisten kuitujen pituus on yleensä useita mikrometrejä ja leveys puolestaan 20–40 nm. (Kangas 2014) Fibrillit sisältävät täysin saman rakenteellisen koostumuksen kuin alkuperäinen selluloosa, sillä se sisältää sekä kiteisiä että amorfisia alueita. (Phanthong et al. 2018) Selluloosananofibrillien ominaisuuksiin kuuluu runsas haaroittuvuus, hyvät taipuvuus ominaisuudet, sekä niillä on korkea muototekijä. Lisäksi kuitujen pinnalla sijaitsee vapaita hydroksyyliyhmiä, joiden vaikutuksesta nanofibrilleille on tyypillistä aggregoitua eli liittyä yhteen toisten kuitujen kanssa muodostaen isompia fibrillikasumia. Tämä ilmiö näkyy erityisesti selluloosananofibrillejä kuivattaessa. (Kangas 2014) Kuvassa 3 on esitetty nanoselluloosafibrillien rakennetta elektronimikroskoopilla kuvattuna.



Kuva 3. Elektronimikroskooppikuva nanoselluloosafibrilleistä. (Kuvaaja: Terhi Suopajarvi)

Fibrillien morfologia sekä sen materiaalikoostumus riippuvat suurelta osin raaka-aineen alkuperästä, esikäsittelystä ja valitusta mekaanisesta käsittelytavasta. Morfologialla tarkoitetaan kuidun halkaisijaa, pituutta, muotoa ja kiteisyyttä. Materiaalikoostumuksesta puhuttaessa tarkoitetaan yleensä selluloosan, ligniinin ja muiden polysakkaridien, kuten hemiselluloosan tasapainosuhdetta. Selluloosananofibrillien on todettu olevan potentiaalinen raaka-aine rakennekomposiiteissa, kuten läpinäkyvissä elektronisissa kalvoissa, biohajoavissa pakkauksissa ja papereissa sekä korkean kestävyuden vaatimissa kuduissa. Lisäksi niiden on todettu olevan myrkyttömiä soluille sekä elinkelpoisia vaihtoehtoja solujen kasvatusalustaksi, mikä lupaa niille potentiaalisia käyttömahdollisuuksia muun muassa lääketieteellisyydessä, elintarvikkeissa ja hygieniatarvikkeissa. (Toivonen 2017)

3.3 Bakteriselluloosa (BC)

Bakteriselluloosan valmistus eroaa huomattavasti aiemmin esitetyistä nanokiteiden ja -fibrillien valmistustavasta. Aiemmin esitetyt valmistusmenetelmät pohjautuvat niin sanottuun top-down (suuremmasta pienempään) -prosessiin, kun taas bakteriselluloosan valmistus tapahtuu bottom-up (pienemmästä suurempaan) -prosessina. Bakteriselluloosan lähtöaineena toimii glukoosi, josta polymeraation kautta muodostuu selluloosaa. Tällä tavoin selluloosaa pystyy valmistamaan tietty joukko bakteereita, joista esimerkkinä tarkastellaan *Acetobacter xylinum* – lajiketta. Tämä bakteerilajike tuottaa bakteriselluloosaa biosynteesin avulla, jonka jälkeen bakteeri erittää tuotetun selluloosan soluseinänsä läpi solun ulkopuolelle. Biosynteesin tuotteena saadaan geelimäistä ja paksua massaa, jonka ominaisuuksiin kuuluu erittäin hienojakoinen verkostorakenne. (Kangas 2014) Tämä hydrogeeli koostuu yli 95 prosenttisesti vedestä ja siihen sotkeutuneesta selluloosaverkostosta. Tämä selluloosaverkosto koostuu toisiinsa sitoutuneista, halkaisijaltaan 2–4 nm kuiduista, jotka muodostavat suurempia nauhamaisia mikrofibrillejä. (Toivonen 2017) Näiden nauhamaisten mikrofibrillien leveys on noin luokkaa 20–100 nm. (Kangas 2014) Bakteerien tuottamat nanoselluloosakuidut koostuvat lähes täysin puhtaasta selluloosasta, eivätkä ne sisällä ollenkaan ligniiniä. (Toivonen 2017)

Bakteerien tuottaman selluloosan ominaisuuksiin kuuluu korkea kiteisyys, joka on noin 60–80 % ja korkea moolimassa. Lisäksi bakteerien biosynteesissä muodostunut selluloosa on hyvin huokoinen materiaali ja se sisältää suuren spesifisen pinta-alan. Nämä ominaisuudet tekevät bakteriselluloosasta hyvin hydrofiilisen materiaalin, joka omaa korkean vedenpidätyskyvyn. Sen mekaaninen kestävyys on korkea, mutta se on myös joustavaa ja muokattavissa olevaa. (Kangas 2014) Ominaisuuksiensa ansiosta bakteriselluloosa on hyvin potentiaalinen materiaali esimerkiksi biolääketieteen sovelluksissa, jossa sitä voidaan hyödyntää muun muassa palovammojen hoidossa. (Toivonen 2017) Lisäksi sen erikoisominaisuudet soveltuvat lääketieteellisessä käytössä esimerkiksi haavasidoksiin, verisuoni-implanteiksi tai keinoihoksi. (Kangas 2014)

Bakteriselluloosaa on kuitenkin hidasta ja kallista tuottaa, mikä rajoittaa huomattavasti sen tuotantoa kaupallisiin tarkoituksiin. Oikealla raaka-aineen valinnalla sekä

kasvatustekniikan optimoinnilla voidaan vaikuttaa bakteerien avulla tuotettavan selluloosan tuotantokustannuksiin, mutta tuotannon ei silti odoteta tulevaisuudessa kasvavan huomattavasti nykyisestä. Todennäköisempää on, että tuotanto kohdennetaan sellaisiin sovelluksiin, joissa korkeille tuotantokustannuksille saavutetaan mahdollisimman suuri hyötysuhde. Tällaisia kohteita ovat juuri lääketieteelliset sovellukset. (Kangas 2014)

3.4 Muut selluloosananomateriaalit

Tarkastellaan lyhyesti neljänneksi suurinta nanoselluloosamateriaalia, electrospun nanocellulose (ECC), joka valmistetaan nanokiteiden ja -fibrillien tavoin selluloosasta jatkokäsittämällä sitä. ECC nanoselluloosamateriaalit valmistetaan jänniteohjatulla nopeasti pyörivällä sähkölaitteella, jonka avulla polymeeriliuoksesta saadaan tuotettua nanoskaalan kuituja. Materiaalin ominaisuuksiin kuuluu korkea spesifisen pinta-ala ja hyvä mekaaninen kestävyys. ECC:n valmistus voidaan jakaa kahteen tuotantomenetelmään. Ensimmäisessä menetelmässä hyödynnetään jänniteohjatun sähkölaitteen lisäksi hydrolysointia valmiin nanotuotteen valmistamiseksi. Toisessa menetelmässä selluloosa liuotetaan ensin sopivaan liuottimeen, minkä jälkeen liuos käsitellään sähkölaitteella. ECC-tuotteet ovat laajasti sovellettavissa lääketieteeseen ja lääkkeiden valmistuksen alalle. (Yunxia et al. 2021)

4 NANOSELLULOOSA VEDENPUHDISTUKSESSA

4.1 Vedenpuhdistuksen tarve

Puhdas vesi on kaikenlaisen elämän elinehto ja tällä hetkellä veden saastuminen on yksi haastavimmista ongelmista maailmalla, erityisesti kehitysmaissa. (Tshikovhi et al. 2020) Väestönkasvu, teollistuminen ja nopea kaupungistuminen saastuttavat vesistöjä merkittävästi, mikä kasvattaa tarvetta veden puhdistamiselle. Suurimmat tekijät makean veden saastumiseen liittyvät vahvasti vesistöön vapautuvasta jätevedestä tai myrkylliseen teollisuusjätteeseen. Lisäksi yksi suurimmista tekijöistä veden saastumiseen ja puhtaan veden kulutukseen on maatalous ja sen vaatima kasteluvesi. Jätevesien hallinnan kannalta on maailmanlaajuisesti syntynyt tarve kehittää vedenpuhdistustekniikoita, jotta puhtaan veden saatavuus voidaan varmistaa. (Reshmy et al. 2021)

Jätevesi voi sisältää paljon tyydyttyneitä suoloja, orgaanisia yhdisteitä, raskasmetalleja, lääkeaineita, väriaineita, öljytuotteita ja mahdollisesti jopa mikrobeja sekä muita epäpuhtauksia. Näiden aineiden poistaminen vedestä on välttämätöntä ja tähän tarkoitukseen on vuosien varrella käytetty monia eri tekniikoita, kuten suodatusta, käänteistä osmoosia, liuotinuuttoa, koagulaatiota ja monia muita menetelmiä. (Zubair et al. 2021) Useimmat näistä menetelmistä ovat kuitenkin kalliita ja/tai niillä on alhainen hyötysuhde erotustehokkuudessa tai ne vaativat vielä lisäkäsittelyä riittävän puhdistusasteen saavuttamiseksi. (Tshikovhi et al. 2020) Nanoselluloosapohjaiset materiaalit ovat tarjonneet lupaavia tuloksia jäteveden puhdistuksessa sekä jätevesistä syntyvien ongelmien lieventämisessä.

Nanoselluloosamateriaalit ovat viimeaikaisen kehityksenä ansiosta erittäin potentiaalinen ja kestävä keino korvata osa tällä hetkellä käytössä olevista vedenpuhdistustekniikoista. (Zubair et al. 2021) Nanoselluloosan ominaisuuksista erityisesti vedenpuhdistukseen sopivat korkea muotosuhde sekä vapaat -OH-ryhmät, jotka pystyvät hyvin sitomaan epäpuhtauksia vedestä. (Reshmy et al. 2021) Eri menetelmien avulla valmistetut nanoselluloosamateriaalit sopivat käytettäväksi erilaisissa vedenpuhdistusprosesseissa, kuten flokkauksessa, katalyyttisessä hajotuksessa, kalvosuodatuksessa, desinfiointissa ja

adsorptiossa. (Zubair et al. 2021) Kaksi yleisintä menetelmää vedenpuhdistuksessa ovat adsorptio ja membraanierotus. Nanoselluloosamateriaalit ovat kustannustehokkuutensa ja luontaisten ominaisuuksiensa ansiosta erittäin käytännöllinen materiaali käytettäväksi näissä puhdistusmenetelmissä. (Ibrahim et al. 2021)

4.2 Adsorptio nanoselluloosamateriaalien avulla

Yleisellä tasolla veden adsorptioprosessi tarkoittaa epäpuhtauksien kiinnittymistä adsorbentin kiinteälle pinnalle, joko kemisorption eli kemiallisen adsorption tai fysiorption eli fysikaalisen adsorption avulla. Aineiden kiinnittyminen kiinteälle pinnalle johtuu vetovoimista, joista kemisorptiosta esimerkkinä kemiallisen sidoksen muodostuminen sekä fysiorptiosta Van der Waalsin voimat. Lisäksi adsorption vaatima vetovoimia voi syntyä π - π -vuorovaikutuksista tai sähköstaattisista vetovoimista. (Zubair et al. 2021)

Nanoselluloosaan pohjautuvien materiaalien avulla on mahdollista poistaa adsorptiolla vedestä erilaisia epäpuhtauksia, kuten metalleja, väriaineita, tyydyttyneitä suoloja sekä öljyemulsioita. Erityisesti raskasmetallit, kuten elohopea, kupari ja arseeni ovat haitallisia ihmisille sekä vesieläimille, sillä ne eivät hajoa luonnossa ja ne bioakkumuloituvat eli kertyvät ihmisen tai eläinten kudoksiin. (Zubair et al. 2021) Oikeanlainen nanoselluloosakuitujen pinnan modifiointi parantaa materiaalin adsorptiokykyä ja mahdollistaa kohdistamaan kiinnittymisen tiettyihin epäpuhtauksiin. Adsorptiokyvyn parantuminen johtuu aktiivisten kohtien lisääntymisestä, mikä edelleen mahdollistaa tehokkaamman ioninvaihdon sekä uusien funktionaalisten ryhmien syntymisen. (Reshmy et al. 2021)

4.2.1 Raskasmetalli-ionien adsorptio

Adsorption on todettu olevan yksi tehokkaimmista, ympäristöystävällisimmistä, monipuolisista ja luotettavimmista menetelmistä erottaa raskasmetalleja vedestä. (Reshmy et al. 2021) Tutkijat ovat onnistuneet muokkaamaan nanoselluloosakuitujen pintarakennetta siten, että adsorptio kohdistuu erityisesti raskasmetalleihin. Kun

nanoselluloosamateriaalilla käsiteltiin raskasmetalleja sisältävää jätevettä, nanoselluloosan pinnalla sijaitsevat karboksylaattiryhmät saatiin toimimaan aktiivisena kohtana metalli-ionien adsorptiolle. (Zubair et al. 2021) Aminointi, sulfonointi ja karboksylointi ovat osoittautuneet erityisen tehokkaiksi menetelmiksi kasvattaa nanoselluloosan adsorptiokykyä raskasmetallien suhteen. Lisäksi tutkijat ovat todenneet, että muuttamalla karboksyylihapporyhmät natriumkarboksyyllaattiryhmiksi voidaan edelleen lisätä materiaalin kykyä poistaa metalli-ioneja vesiliuoksesta. (Reshmy et al. 2021)

Tutkimuksissa erityisesti bakteeriselluloosa on osoittautunut potentiaalisiksi materiaaliksi kuparin poistamiseen jätevedestä. Näissä tutkimuksissa vertailtiin eri parametrien, kuten adsorbentin luonteen, kosketusajan ja lämpötilan vaikutusta adsorption tehokkuuteen. Tutkimukset osoittivat, että korkeammalla lämpötilalla saatiin bakteeriselluloosan avulla aikaan tehokkaampi adsorptio. Bakteeriselluloosan sisältämät kuolleet solut ja solujäte muodostavat verkkomaisen rakenteen, joka luo materiaalille lisää adsorptiopisteitä. (Reshmy et al. 2021)

Kromaatti- ja arseeni-ionit ovat raskasmetallien anionisia muotoja, joita esiintyy teollisuuden jätevedessä. Ionit ovat karsinogeneenejä, jotka pitkän altistuksen aikana voivat aiheuttaa vakavia terveysongelmia, kuten syövän riskiä. Tällaisten anionisten ionien poisto jätevedestä onnistuu pinnaltaan positiivisesti varautuneiden selluloosa adsorbenttien avulla. Lisäksi pintamodifioitujen nanoselluloosa adsorbenttien avulla on mahdollista poistaa kobolttia (2+) ydinteollisuuden jätevedestä. Tämä onnistuu adsorbentin pinnalla olevien karboksyyliiryhmien avulla, joihin koboltti kiinnittyy. (Reshmy et al. 2021)

4.2.2 Väriaineiden adsorptio

Eryisesti tekstiiliteollisuudesta tulevat kemikaalit ovat myrkyllisiä ja aiheuttavat merkittävää saastumista vesistöissä. Vesistöihin päästessään väriaineet aiheuttavat vakavia ympäristö- ja terveysongelmia, sillä aineet lisäävät syöpäriskiä, ärsyttävät ihoa ja voivat aiheuttaa hengitysvaikeuksia. Väriaineet eivät ole biohajoavia ja ne omaavat

monimutkaisen rakenteen, joka voi pitää sisällään sekä kationisia, anionisia ja varauksettomia rakenteita. Edellä mainittujen ominaisuuksien vuoksi väriaineiden saastuttamaa vettä on haasteellista puhdistaa. (Reshmy et al. 2021)

Nanoselluloosapohjaisia materiaaleja on käytetty onnistuneesti myös väriaineiden poistamiseen teollisuuden jätevedestä. Metyleeninsininen on yleisimmin tutkittu ja teollisuuden jätevedestä poistettu väriaine. (Zubair et al. 2021) Käsitellyt nanoselluloosakuidut osoittivat tutkimuksissa tehokasta metyleeninsinisen adsorptiota laajalla pH-alueella. Tutkimukset osoittivat, että metyleeninsinisen tehokas adsorptio on suurelta osin seurausta vetysidosten vuorovaikutuksista, sähköstaattisista vuorovaikutuksista sekä Van der Waalsin voimista väriaineen ja adsorbentin välillä. (Reshmy et al. 2021)

Aktiivihiiileen sisällytettyjä magneettisia selluloosahelmiä on myös käytetty metyyliinsinisen ja metyylioranssin tehokkaaseen poistamiseen jätevedestä. Käytön jälkeen adsorbentti pystyttiin magneettikentän avulla palauttamaan täyteen toimintakuntoon uutta puhdistusprosessia varten. (Reshmy et al. 2021)

4.3 Nanoselluloosa membraanina

Membraanierotuksella eli kalvosuodatuksella tarkoitetaan suodatustekniikkaa, jonka avulla voidaan saavuttaa selektiivinen erotus, kun eri halkaisijajakauman omaava hiukkasseos kulkee suodatinkalvon eli membraanin läpi. Membraanierotuksen pääkomponentti on synteettinen tai luonnollinen suodatinkalvo, joka omaa korkean selektiivisen läpäisevyyden sekä se pystyy erottamaan, puhdistamaan ja rikastamaan liuenneita aineita tai liuottimia. Membraanierotus toimii ulkoisen energian tai kemiallisen potentiaalieron avulla. Membraanikalvot voidaan jakaa viiteen eri luokkaan erotustapansa mukaan. Näitä luokkia ovat mikrosuodatus, ultrasuodatus, nanosuodatus, käänteisosmoosi ja eteenpäin suuntautuva osmoosi. (Yunxia et al. 2021) Näillä prosesseilla on kuitenkin kolme suurta haastetta, jotka ovat korkean paineen aiheuttamat suuret energiakustannukset, esikäsitteily vaatimukset sekä äärimmäinen kalvojen likaantuminen. (Reshmy et al. 2021)

Nanoselluloosafibrilleistä voidaan valmistaa membraaneja, joiden huokoskoko on nanoluokkaa ja niitä voidaan hyödyntää kalvoerotusprosesseissa. Nanoselluloosapohjaiset membraanit tarjoavat biohajoavan vaihtoehdon synteettisille membraanimateriaaleille. Tällaisten kalvojen on huomattu toimivan erityisesti orgaanisten aineiden erotuksessa vedestä. Lisäksi tällaisten membraanien pintaominaisuuksiin on mahdollista vaikuttaa kemiallisen käsittelyn avulla, jolloin materiaalin lämpöherkkyyttä ja stabiilisuutta veden suhteen voidaan muokata. (Kangas 2014) Nanoselluloosapohjaisia materiaaleja kutsutaan yleisesti membraaneiksi, mutta ne voivat toimia kalvoina, suodattimina tai adsorbentteina riippuen niiden toimintatavasta ja huokosrakenteesta. (Reshmy et al. 2021)

Nanoselluloosapohjaisten kalvojen suorituskyky liittyy pääasiassa suuren huokospinta-alan omaavien nanoselluloosakuitujen kykyyn adsorboida selektiivisesti vesivirrasta epäpuhtauksia. Tämä valikoiva adsorptio liittyy olennaisesti nanoselluloosan pinnalla oleviin funktionaalisiin ryhmiin. Yhdistettäessä materiaalin luontainen hydrofiilisyys muokattavissa olevaan pintarakenteeseen on mahdollista vähentää kalvon likaantumista, mikä on yksi membraanierotuksen yleisimmistä haasteista. (Voisin et al. 2017) Likaantuminen aiheutuu kalvon pinnan ja epäpuhtauksien välisistä vuorovaikutuksista, jolloin membraanin pinnalle muodostuu biofilmi. Biofilmin muodostuminen ja huokosten tukkeutuminen heikentävät membraanin läpäisevyyttä ja selektiivisyyttä. Tehokas keino tehostaa erotusta on kalvon läpäisevyyden parantaminen, mikä tapahtuu hydrofiilisuutta parantamalla ja kalvon pinta-alaa kasvattamalla. (Yunxia et al. 2021)

Pinnan modifioinnin avulla voidaan tehostaa kalvon erotuskykyä ja kohdentaa selektiivisyyttä tiettyihin epäpuhtauksiin. Tämä on todennäköisesti seurausta aktiivisten kohtien lisääntymisestä, uusista funktionaalisista ryhmistä ja/tai parantuneista ioninvaihto-ominaisuuksista. Tutkijoiden haasteena on lisätä membraanin kalvovirtaa mahdollisimman paljon, kuitenkin erotusnopeutta liikaa vähentämättä. (Yunxia et al. 2021)

4.3.1 Suolanpoisto vedestä nanoselluloosapohjaisten membraanien avulla

Suolanpoisto prosessissa merivedestä poistetaan mineraaleja ja suoloja makean juomaveden tuottamiseksi. Yhtenä erotusmenetelmänä voidaan hyödyntää membraaneja suolan poistamisessa ja viime aikoina kalvosuodatus teknologia onkin kasvattanut suosiotaan. Selluloosananokiteiden ominaisuuksista hydrofiilisyyden, pieni tiheys, pinnan muokattavuus sekä hyvä mekaaninen kestävyys tekevät siitä potentiaalisen nanotäyteaineen korvaamaan käytössä olevat epäorgaaniset täyteaineet. Tutkimuksissa on lisätty selluloosananokiteitä polyamidikerrokseen hydrofiilisyyden ja läpäisevyyden parantamiseksi ohuissa komposiittisuodatuskalvoissa. Läpäisevyyden huomattiin paranevan 60 % vertailuarvosta, kun selluloosananokiteitä sisällytettiin kalvoon. Lisäksi näillä kalvoilla on raportoitu olevan hyvä hylkimisarvo kaksiarvoisille suoloille. Pintaa edelleen modifioimalla tutkimuksissa huomattiin kalvojen olevan antibakteerisia ja likaantumisen huomattiin vähenevän merkittävästi. (Zubair et al. 2021) Erityisesti nanosuodatus ja käänteinen osmoosi ovat käytettyjä menetelmiä suolojen ja mineraalien poistoon vedestä. Lisäksi nanoselluloosapohjaiset membraanit ovat kustannustehokkaita ja helppoja valmistaa. (Norfarhana et al. 2022)

4.4 Koagulaatio ja flokkaus

Koagulaatio ja flokkaus menetelmiä käytetään, kun halutaan kasvattaa kolloidisten partikkelien partikkelikokoa. Kolloidit voivat olla vedessä joko hydrofiilisiä tai hydrofobisia. (Bratby 2016) Kolloidisten partikkelien koko on yleensä luokkaa 1 nm - 1µm ja noin 50–70 % kolloideista koostuu orgaanisesta aineesta. (Tajarudin 2018) Koagulaatio ja flokkaus käsittelyitä käytetään yleisesti vähentämään sameutta yhdyskunta- ja teollisuusjätevedessä. Yleistä on myös koagulantin ja flokkulantin yhteiskäyttö. Yhteiskäyttöä hyödynnetään muun muassa jätevesien käsittelyssä, jolloin vähennettäessä syntyvän lietteen määrää, vähennetään ionipitoisuutta syntyvässä lietteessä sekä puhdistetussa vedessä. Menetelmässä koagulantin avulla kootaan yhteen pieniä partikkelikertymiä, jotka sitten flokkulantin avulla kerätään isoiksi flokeiksi. Tällainen menetelmien yhteiskäyttö on taloudellisesti kannattava. (Suopajarvi et al. 2013)

4.4.1 Koagulaatio

Koagulointimekanismeja on kaksi erilaista, varauksen neutralointi ja pyyhkäisykoagulointi. Varauksen neutralointi tapahtuu lisäämällä liuokseen positiivisesti varautuneita koagulantteja, jotka adsorboituvat negatiivisesti varautuneiden kolloidipartikkelien pinnalle neutraloiden partikkeleiden pintavarauksen. Tämä saa aikaan diffuusiokerroksen ohentamisen, jolloin partikkelit pääsevät lähenemään toisiaan, mikä vähentää agglomeraatioon tarvittavaa energiaa. Lopuksi partikkelit muodostavat Van der Waals voimien vaikutuksesta flokkeja eli kolloidien partikkelikoko on kasvanut. Pyyhkäisykoaguloinnissa puolestaan lisätään suuri määrä koagulanttia liuokseen, jolloin nopean laskeutumisen seurauksena kolloidipartikkelien pinnalla tapahtuu saostumien nukleaatio. Tämän aiheuttaa partikkelien päätyminen saostuman sisään, jolloin raskaat flokit laskeutuvat liuoksessa vetäen edelleen lisää partikkeleita saostuman pinnalle tai sen sisälle. (Suopajarvi 2015) Perinteisiä koagulaatteja ovat erilaiset epäorgaaniset metallisuolat, kuten alumiini- ja rautasuolat. Näiden aineiden laajempi käyttö on kuitenkin johtanut ympäristöongelmiin, minkä takia viime aikoina on panostettu tutkimukseen ympäristöystävällisempien vaihtoehtojen löytämiseksi. (Hameed et al. 2018)

4.4.2 Flokkaus

Flokkausmekanismeja on myös kaksi erilaista, silloitus-flokkulointi sekä patch eli laikku-flokkulointi. Silloitus-flokkulointi mekanismeissa liuokseen lisätään positiivisesti varautuneita, haaroittuneita tai lineaarisia polymeerejä, jotka adsorboituvat negatiivisesti varautuneiden kolloidipartikkelien pinnoille, muodostaen siltoja eri partikkeleiden välille. Flokkautumista lisäävät myös Van der Waals voimat, jotka pystyvät vuorovaikutukseen, kun partikkelit ovat silloittumisen ansiosta lähempänä toisiaan. Patch-flokkulointi mekanismeissa liuokseen lisätään korkean positiivisen varauksen omaavaa polymeeriä, joka adsorboituu kolloidien pinnoille matalalla konfiguraatiolla. Tämän seurauksena kolloidipartikkelien pinnoille muodostuu eri merkkisesti varautuneita alueita, jotka vetävät toisia puoleensa ja näin partikkelit yhdistyvät flokeiksi. (Suopajarvi 2015) Aggregoitumisen vaikutuksesta suuret flokit laskeutuvat nesteeseen.

pohjalle tai kerääntyvät yhteen, jolloin ne on helppo suodattaa pois vedestä. (Zubair et al. 2021) Yleisiä flokkulantteja ovat synteettiset ja luonnon polymeerit, joista varauksellisia polymeerejä kutsutaan polyelektrolyyteiksi. Tällä hetkellä synteettisistä öljypohjaisista flokkulanteista halutaan päästä eroon, sillä ne eivät ole peräisin uusituvista lähteistä eivätkä ne hajoa luonnossa. (Suopajärvi et al. 2013)

4.4.3 Nanoselluloosa flokkauksessa

Flokkausta käytetään erityisesti hienojakoisten hiukkasten, kuten väriaineiden, orgaanisten yhdisteiden ja metallien poistamiseen jätevedestä. (Zubair et al. 2021) Ympäristön kannalta kestävä menetelmä selluloosa flokkulanttien valmistamiseksi on lisätä reaktiivinen aldehydiryhmä selluloosaan pinnalle, jota voidaan edelleen muokata halutun selektiivisyyden saavuttamiseksi. Tutkimuksissa on todettu, että anioniset selluloosananohiukkaset tehostivat flokkausta vastaaviin vesiliukoisiin johdannaisiin nähden. (Suopajärvi et al. 2013) Selluloosananomateriaalien suuri pinta-ala ja sauvamainen rakenne tekevät niistä tehokkaita jo pieninä pitoisuuksina. Erityisesti nanoselluloosakiteiden ominaisuudet tehostavat ja nopeuttavat flokkien muodostumisprosessia. (Zubair et al. 2021) Lisäksi polysakkaridipohjaiset flokkulantit toimivat vesiliukoisen muodon lisäksi myös partikkelimuodossa, mikä lisää materiaalin käyttöpotentiaalia. (Suopajärvi 2015)

Nanoselluloosapohjaiset anioniset flokkulantit muodostivat flokkeja, joiden morfologia erosi kaupallisesta kationisesta vertailupolymeeristä. Vertailupolymeeri tuotti ajelehtivia, kelluvia, suuria ja ilmavia flokkeja, kun taas anioninen flokkulantti muodosti pieniä ja tiiviitä flokkeja, jotka laskeutuivat säiliön pohjalle. Tämä anioninen selluloosapohjainen flokkulantti ei kuitenkaan pystynyt flokkuloimaan saman varauksen omaavia epäpuhtauksia jätevedestä ilman kationisen koagulantin apua. Näin ollen oikea koagulanttipitoisuus oli tärkeää varauksen neutraloimiseksi. (Suopajärvi et al. 2013)

Tutkimukset osoittivat, että flokkulantit, jotka sisältävät suuren pitoisuuden nanoselluloosafibrillejä ja omasivat korkean varaustiheyden, antoivat parhaan flokkulointikyvyn. Lisäksi ne osoittivat hyvää stabiilisuutta pitkän ajanjakson ajan

vesipitoisissa suspensioissa sekä tehokasta suorituskykyä valitulla pH-alueella. (Suopajärvi et al. 2013) Mielenkiintoista on, että suurin osa kasveista uutetuista bioflokkausaineista olivat varaukseltaan joko anionisia tai neutraaleja, mikä mahdollistaa niiden käytön suorassa flokkauksessa. Suora flokkaus tarkoittaa sitä, että materiaalia voidaan käyttää suoraan jäteveden puhdistuksessa ilman, että tarvitsee lisätä koagulanttia. (Lee et al. 2014)

4.5 Katalyyttinen hajotus nanoselluloosan avulla

Fotokatalyyysi on viime aikoina noussut kustannustehokkaaksi, ympäristöystävälliseksi ja käteväksi menetelmäksi, jonka avulla voidaan hajottaa orgaanisia epäpuhtauksia ja väriaineita jätevedestä. Nanoselluloosat yksinään osoittavat rajallista fotokatalyyttistä aktiivisuutta näkyvän valon aallonpituudella, mutta sen aktiivisuutta voidaan nostaa lisäämällä metallioksiedeja, kuten sinkkioksidia tai titaanidioksidia. (Salama et al. 2021) Fotokatalyyysi käyttää näkyvää valoa aktivoimaan kemiallisia reaktioita, tässä tapauksessa hajottamaan epäpuhtauksia puhdistettavassa jätevedessä. (UEF 2023) Fotokatalyyysi hyödyntää fotonien energian tuottamia aktiivisia radikaaleja, jotka edistävät orgaanisten epäpuhtauksien hajoamista. Puolijohde-materiaalien synnyttämät radikaalit ovat hyvin reaktiivisia ja ne voivat tehostaa jätevedessä olevien kemikaalien hapettumista. Tämä puolestaan johtaa orgaanisten epäpuhtauksien hajoamiseen myrkyttömään muotoon. (Salama et al. 2021)

Puolijohdeiden käyttöön fotokatalyyysissä liittyvä suurin haaste on niiden poistaminen nesteestä reaktion jälkeen. Huono näkyvän valon absorptio nanoselluloosajohdannaisille on fotokatalyyttien hajotuksen rajoituksena, niiden leveän kaistanvälin vuoksi. Samoin näiden materiaalien erottaminen reaktioseoksesta on vaikeaa magneettisten ominaisuuksien puuttumisen vuoksi. Nanoselluloosamateriaaleja voidaan tässäkin tapauksessa modifioida esimerkiksi lämpö- ja hydrotermisten käsittelyiden avulla, joka vaikuttaa huokoisuuteen ja pinta-alan kasvun, mikä edelleen lisää materiaalin adsorptio tehokkuutta. (Salama et al. 2021)

4.6 Desinfointi

Aiemmin mainittujen vedenpuhdistusmenetelmien lisäksi nanoselluloosamateriaaleja voidaan hyödyntää orgaanisia epäpuhtauksia ja mikro-organismeja sisältävän jäteveden desinfioinnissa. (Zubair et al. 2021) Desinfiointiprosessit, jossa poistetaan, deaktivoidaan tai tapetaan patogeenisia mikro-organismeja, ovat viimeinen vaihe jäteveden puhdistusprosessissa. Yksistään nanoselluloosalla on mitätön vaikutus näiden mikrobien poistamisessa, ja ne voivat jopa toimia hiilen lähteenä haitallisten mikrobien, kuten bakteerien, sienien ja levien kehitykselle. Tämän vuoksi nanoselluloosamateriaaleihin tulee lisätä antimikrobisia ja/tai -bakteerisia materiaaleja estämään mikrobien kasvua puhdistettavassa vedessä. (Salama et al. 2021) Tutkimukset ovat osoittaneet, että nanoselluloosamateriaalit, joihin on lisätty oikeanlaisia nanohiukkasia, omaavat antimikrobisia ominaisuuksia. (Zubair et al. 2021)

Modifioidut nanoselluloosamateriaalit tarjoavat tärkeitä ominaisuuksia, kuten likaantumattomuutta, antimikrobisille suodatuskalvoille. Lisäksi nanoselluloosakalvojen pieni huokoskoko mahdollistaa haitallisten bakteerien, kuten Salmonellan, ja E. coli:n, tehokkaan erottamisen. (Salama et al. 2021) Selluloosananomateriaalien ominaisuuksista erityisesti korkea kiteisyys, suuri pinta-ala, pinnan modifioinnin mahdollisuudet ja korkea kolloidinen stabiilisuus tekevät materiaalista ihanteellisen ehdokkaan käytettäväksi tukiaineena kalvoissa. (Zubair et al. 2021)

5 YHTEENVETO

Nanoselluloosamateriaalit ovat biohajoavia ja ne ovat peräisin uusiutuvista raaka-ainelähteistä, mikä luo vahvan pohjan kestävän kehityksen kannalta materiaalin laajemmalle hyödyntämiselle. Nanoselluloosa on erittäin kustannustehokas materiaali, jolla on tulevaisuudessa potentiaalia korvata monia jäteveden puhdistuksessa aiemmin käytössä olleita materiaaleja. Lisäksi materiaalit osoittivat poikkeuksellista adsorptiotehokkuutta raskasmetallien, väriaineiden ja suolojen poistamisessa. Nanoselluloosapohjaisten materiaalien erinomaiset ominaisuudet, kuten suuri pinta-ala, korkea vedenpidätyskyky, stabiilisuus ja hyvä mekaaninen kestävyys tekevät niistä erinomaisen vaihtoehdon korvaamaan olemassa olevat adsorboivat materiaalit.

Nanoselluloosamateriaaleja tai sen johdannaisia voidaan hyödyntää monissa erilaisissa vedenpuhdistusmenetelmissä, kuten adsorptiossa, membraanierotuksessa, koagulaatiossa, flokkauksessa, fotokatalyysissa ja desinfioinnissa. Nanoselluloosan pinnan modifioinnin mahdollisuus lisää sen käyttömahdollisuuksia huomasti niin veden puhdistuksessa kuin muissa teknillisissä sovelluksissa. Jätevettä puhdistetaan epäpuhtauksista muun muassa seuraavien mekanismien avulla vetysidosten muodostaminen, sähköstaattiset vetovoimat, Van der Waals voimat ja π - π -vuorovaikutukset. Nanoselluloosan avulla voidaan poistaa jätevedestä muun muassa raskasmetalleja, väriaineita, lääkaineita, viruksia, bakteereita, suoloja sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Taulukkoon 1 on koottu tietoja eri nanomateriaalien valmistuksesta, ominaisuuksista ja vedenpuhdistusmenetelmistä.

Taulukko 1. Nanoselluloosamateriaalien ominaisuuksia ja käyttökohteita.

Materiaali:	Lähde:	Koko:	Valmistus:	Rakenne:	Käyttö vedenpuhdistuksessa:
CNC	puu, pellava, riisi, kuoret, jne.	5–10 nm	Happohydrolyysi	Tankomaiset, neulamaiset, sauvamaiset	Adsorptio, membraanierotus, käänteisosmoosi, flokkaus
CNF	puu, puuvilla, hamppu, jne.	20–50 nm	Mekaaninen käsittely	Toisiinsa sotkeutuneita verkkorakenteita	Adsorptio, membraanierotus, desinfiointi, fotokatalyysi, flokkaus
BC	bakteerit	20–100 nm	Eristäminen bakteereista	3D-verkkorakenne	Adsorptio, membraanierotus

Nanoselluloosan hyödyntäminen jäteveden puhdistuksessa teollisella ja kaupallisella tasolla on yhä vähäistä ja haasteellista. Suuren kokoluokan puhdistusprosesseissa nanoselluloosan käyttö on haasteellista, koska sen kierrättäminen ja regenerointi ei ole vielä tarpeeksi tehokasta sekä epäpuhtauksien talteenotto puhdistussyklin lopussa on monimutkaista. Nämä ovat suurimpia syitä siihen, miksi nanoselluloosaa ei käytetä teollisessa mittakaavassa veden puhdistuksessa sen koko potentiaalissaan. Kaikesta huolimatta nanoselluloosamateriaaleilla ja sen johdannaisilla on tulevaisuudessa suuri potentiaali jäteveden puhdistuksessa ja ympäristön kunnostamisessa. Odotettavissa on, että tulevat ja käynnissä olevat tutkimukset pystyvät ratkaisemaan nanoselluloosan teollisen mittakaavan haasteet lähitulevaisuudessa, jonka jälkeen sillä voitaisiin korvata nykyisin käytössä olevat materiaalit.

LÄHDELUETTELO

Bratby, J. (2016). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. Third Edition. Iso-Britannia: IWA Publishing. 524 s. ISBN: 9781780407500.

Dufresne, A. (2017). Cellulose nanomaterials as green nanoreinforcements for polymer nanocomposites. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*.

Zubair, M., Arshad, M., Ullah, A. (2021). Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment. *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment*, s. 93–109.

Hameed, Y.T., Siti, A.I., Hussain, A., Abdullah, N., Man, H.C., Suja, F. (2018). A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 182. s. 198–205.

Ibrahim, H., Sazali, N., Wan Salleh, N.W., Abidin, M.N.Z. (2021). A short review on recent utilization of nanocellulose for wastewater remediation and gas separation. *Materials Today Proceedings*. Vol. 42. Part 1. s. 45-49.

Kangas, H. (2014). *Opas selluloosananomateriaaleihin*. [verkkodokumentti] VTT. Saatavissa:

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2014/T199.pdf>

Lee, C.S., Robinson, J., Chong, M.F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol.92, Iss. 6. s. 489–508.

Moyo, S., Gumbi, N.N., De Kock, L.A., Nxumalo, E.N. (2022). A mini-review of nanocellulose-based nanofiber membranes incorporating carbon nanomaterials for dye wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. Vol. 18.

Norfarhana, A.S., Ilyas, R.A., Ngadi, N. (2022). A review of nanocellulose adsorptive membrane as multifunctional wastewater treatment. *Carbohydrate Polymers* Vol. 291.

Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G. (2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion* Vol. 1, Iss. 1, s. 32-43.

Reshmy, R., Deepa, T., Eapen, P., Sherey A.P., Aravind, M., Raveendran, S., Parameswaran, B., Arivalagan, P., Ranjna, S., Ayon, T., Ashok, P. (2021). Potential of nanocellulose for wastewater treatment. *Chemosphere*. Vol. 281.

Salama, A., Abouzeid, R., Leong, W.S, Jeevanandam, J., Samyn, P., Dufresne, A., Bechelany, M., Barhoum, A. (2021). Nanocellulose-Based Materials for Water Treatment: Adsorption, Photocatalytic Degradation, Disinfection, Antifouling, and Nanofiltration. *Nanomaterials*. 11(11).

Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Hormi, O., Niinimäki, J. (2013). Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal* Vol. 231. s. 59–67.

Suopajarvi, T. (2015). *Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications*. University of Oulu.

Tajarudin, H. A., Ismail, M. N., Ahmad, M. I. (2018). *Unit Operation Downstream Processing*. Malesia: Penerbit Universiti Sains Malaysia. 128 s. ISBN: 9789674612887.

Toivonen, M. (2018). *Cellulose Nanofibril-Based Materials*. [verkkodokumentti] Aalto University School of Science. Saatavissa: <https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/29638/isbn9789526077895.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Tshikovhi, A., Mishra, S.B., Mishra, A.K., (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 152. s. 616–632.

University of Eastern Finland. (2023). Funktionaaliset pinnat. [internetsivu]. Joensuu, Kuopio: University of Eastern Finland. Saatavissa: <https://uefconnect.uef.fi/tutkimusryhma/funktionaaliset-pinnat/#information> [viitattu: 14.4.2023].

Voisin, H., Bergström, L., Liu, P., Mathew, A.P. (2017). Nanocellulose-Based Materials for Water Purification. *Nanomaterials* 7(3).

Yunxia, L., Honghai, L., Zhongrong, S., (2021). Nanocellulose based filtration membrane in industrial wastewater treatment. *Materials*; Basel Vol. 14, Iss. 18.