



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

BIOMUOVIT JA NIIDEN KIERRÄTYS

Vilma Aho

Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö

Toukokuu 2024

TIIVISTELMÄ

Biomuovit ja niiden kierrätys

Vilma Aho

Oulun yliopisto, Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2024, 36 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: Virpi Väisänen

Biomuovit laajan määritelmän mukaan ovat muoveja, jotka ovat biohajoavia, biopohjaisia tai molempia. Ne voisivat korvata osan öljypohjaisista muoveista tulevaisuudessa, mutta niiden osuus muovin kokonaistuotannosta on hyvin pieni. Kun öljypohjaiset muovit päätyvät luontoon, ne vapauttavat vaarallisia kemikaaleja ja mikromuovia. Biohajoavat biomuovit voisivat vähentää tätä ongelmaa. Kuitenkin ideaali tilanne olisi, että muovijäte kierrätettäisiin aina, joten myös biomuoville tulee kehittää kierrätysmenetelmiä.

Tässä katsauksessa pyritään selvittämään biomuovien potentiaali pakkausmateriaalina ja niiden koko elinkaaren ympäristövaikutukset. Tehtiin katsaus biomuoveihin materiaalina, joista valittiin PHA, PLA, tärkkelys- ja selluloosapohjaiset biomuovit tarkempaan käsittelyyn esittäen niiden tuotanto- ja kierrätysreitit. Nämä valittiin tarkempaan käsittelyyn, sillä niillä todettiin olevan korkea potentiaali teollisuuden mittakaavan tuotantoon ja kierrätykseen.

Kierrätyksen todettiin olevan yhä melko puutteellista koko muovijätteelle, ja tästä biomuovien osuus on hyvin pieni. Biomuoville on olemassa paljon erilaisia valmistus- ja kierrätysmenetelmiä, joten sillä todettiin olevan korkea potentiaali tulevaisuuden pakkausmateriaalina. Haasteiksi biomuovimarkkinoiden kasvulle nousivat biomuovien korkea hinta, teollisen mittakaavan tuotantolaitosten puuttuminen ja kierrätyksen puutteellisuus.

Asiasanat: Biomuovi, Biomateriaali, Kierrätys

ABSTRACT

Bioplastics and their recycling

Vilma Aho

University of Oulu, Degree Programme of Environmental Engineering

Bachelor's thesis 2024, 36 pp.

Supervisor at the university: Virpi Väisänen

Bioplastics could potentially replace some of the oil-based plastics in the future, but their part of total plastic production is very small. When oil-based plastics end up in nature, they release dangerous chemicals and microplastics. Biodegradable bioplastics could reduce this problem. However, the ideal situation would be to always recycle plastic waste, so recycling methods should also be developed for bioplastics.

This review aims to assess the potential of bioplastics as packaging materials and their overall environmental impacts throughout their life cycle. A review was conducted on bioplastics as materials, selecting PHA, PLA, starch, and cellulose-based bioplastics for further analysis, presenting their production and recycling routes. These were chosen for further analysis because they were found to have high potential for industrial-scale production and recycling.

Recycling was found to be still quite lacking for all plastic waste, and the part of bioplastics in plastic waste is very small. There are many different manufacturing and recycling methods for bioplastics, so it was found to have high potential as a future packaging material. Challenges to the growth of the bioplastics market included the high cost of bioplastics, the lack of industrial-scale production facilities, and lacking recycling.

Keywords: Bioplastic, Biomaterial, Recycling

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO	6
2 BIOMUOVIT MATERIAALINA	7
2.1 Määrittelyyn liittyvät käsitteet	7
2.2 Tärkkelyspohjaiset biomuovit	8
2.3 Selluloosapohjaiset biomuovit	10
2.4 Alifaattiset polyesterit	11
2.5 Muut biomuovit	13
3 TUOTANTO	15
3.1 Tärkkelyspohjaisten biomuovien tuotanto	15
3.2 Selluloosapohjaisten biomuovien tuotanto	16
3.3 PHA:n ja PLA:n tuotanto	18
4 KIERRÄTYS	21
4.1 Kierrätysmenetelmät	21
4.2 Tärkkelyspohjaisten biomuovien kierrätys	23
4.3 Selluloosapohjaisten biomuovien kierrätys	24
4.4 PHA:n ja PLA:n kierrätys	25
5 HAASTEET	27
6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO	30
LÄHDELUETTELO	33

MERKINNÄT JA LYHENTEET

ASTM	American Section of the International Association
Bio-PET	Biopohjainen polyeteeni
HDPE	Korkeatiheksinen polueteeni
ISO	International Organization for Standardization
LDPE	Matalatiheksinen polyeteeni
MPP	Makromolekyylinen pektiinipolysakkaridi
PBAT	Polybutyleeni-adipaatti-tereftalaatti
PBS	Polybuteenisukkinaatti
PBT	Polybutyleenitereftalaatti
PCL	Polykaprolaktoni
PHA	Polyhydroksialkanaaatti
PHB	Polyhydroksibutyaatti
PHVB	Poly(3-hydroksibutyaatti-ko-3-hydroksivaleraatti)
PLA	Polymaitohappo
PP	Polypropeeni
PS	Polystyreeni
PVC	Polyvinyylikloridi
P3HB	Poly-3-hydroksibutyaatti
P4HB	Poly-4-hydroksibutyaatti
TPS	Termoplastinen tärkkelys

1 JOHDANTO

Muovi on läsnä jokapäiväisessä elämässämme ja se on nähnyt maailmanlaajuisen kysynnän kasvun erityisesti pakkaussovelluksissa, mutta muovijätteen vääränlainen hävittäminen johtaa muovin kerääntymiseen lopulta valtameriin. Ympäristössä oleva muovijäte hajoaa ympäristötekijöiden vaikutuksesta mikromuoveiksi, jotka toimivat saasteina ympäristössä ja kertyvät eliöihin. Muovijätteen määrä merissä kasvaa edelleen ja tämä kehitys tulee kääntää. Yksi ratkaisu tähän on tavanomaisten petrokemiallisten muovien korvaaminen biomuovilla, joka voi olla biohajoavaa. Myös muovijätteen kierrätys vähentää meriin päätyvän muovijätteen määrää. (Phadke & Rawtani, 2023)

Tutkittaessa biomuovia terminä tarkemmin huomataan, että se käsittää paljon erilaisia materiaaleja. Biohajoavaa biomuoviakaan voidaan hyvin harvoin heittää luontoon maatumaan ilman haittavaikutuksia ympäristölle, vaan myös biomuoveille tulee kehittää toimiva kierrätysjärjestelmä, jotta materiaalit saadaan riittämään, eikä niitä päädy meriin pahentamaan mikromuoviongelmaa. Vaikka biomuoveja on saatavissa paljon erilaisia, ne eivät ole kyenneet korvaamaan tavanomaisia öljypohjaisia petrokemiallisia muoveja yksinkertaisesti siksi, että ne ovat tällä hetkellä taloudellisesti kannattamattomia. (Nandakumar ym., 2021)

Tämän kirjallisuuskatsauksen tavoite on selvittää biomuovien potentiaali pakkausmateriaalina myös niiden kierrätettävyyden arvioinnin kautta. Biomuovien kierrätys mahdollistaisi täydellisen suljetun kierron muoviteollisuudessa, eli materiaali palautuisi aina joko orgaaniseksi aineeksi biohajoamisen kautta, tai takaisin käyttöön biomuovina tai muuna materiaalina. Tässä kirjallisuuskatsauksessa tehdään ensin katsaus biomuoveihin materiaalina, jotta saadaan vastaus siihen mitä kaikkea biomuovit pitävät sisällään. Tämän jälkeen esitetään tuotanto- ja kierrätysprosessi tarkemmin sellaisille biomuoveille, joilla on hyvä potentiaali kierrätykseen ja teollisen mittakaavan tuotantoon. Tässä työssä käsitellään myös haasteita, joita biomuovien valmistuksessa ja kierrätyksessä on tällä hetkellä, ja siihen miten ne voitaisiin selättää tulevaisuudessa.

2 BIOMUOVIT MATERIAALINA

Biomuovi kattoterminä kattaa monenlaisia materiaaleja, eikä sille ole standardoitua määritelmää. Yleisimmän määritelmän mukaan termi kattaa kaikki polymeerit, jotka ovat joko biopohjaisia tai biohajoavia tai molempia. Biomuovit, kuten tavanomaiset öljypohjaiset muovit, koostuvat polymeereistä ja siksi niitä voidaan kutsua myös biopolymeereiksi. (Nandakumar ym., 2021) Ensimmäisenä kuluttajalle sanasta biomuovi voi tulla mieleen esimerkiksi kaupoista nykyisin saatavat vihertävät biopussit, jotka ovat sekä biopohjaisia että biohajoavia. (Walki Group Oy, 2024) Kuitenkin on olemassa myös fossiilisista raaka-aineista valmistettuja biohajoavia muoveja ja biopohjaisia muoveja, jotka eivät ole biohajoavia. Joidenkin määritelmien mukaan biopohjaisuus on edellytys biomuoville, mutta laajemman käsityksen mukaan biohajoavat muovit luetaan biomuoveihin, oli niiden raaka-aine mikä tahansa. (Phadke & Rawtani, 2023)

2.1 Määrittelyyn liittyvät käsitteet

Biopohjainen tarkoittaa sitä, että biomuovi on valmistettu kokonaan tai osittain uusiutuvista raaka-aineista peräisin olevista polymeereistä. Raaka-aine luetaan uusiutuvaksi, jos sen kulutus on korkeintaan yhtä nopeaa kuin sen luonnollinen muodostuminen. Biopohjainen materiaali on siis orgaanista materiaalia, jonka sisältämä hiili ei ole fossiilista, vaan peräisin uusiutuvista luonnonvaroista, jotka syntyvät biologisten prosessien kautta riittävällä nopeudella. (Niaounakis, 2015) Yleisesti ei ole määritelty standardeja sille, kuinka suuri osa tuotteen raaka-aineista tulee olla peräisin uusiutuvasta lähteestä, jotta tuotetta voidaan kutsua biopohjaiseksi. (European Commission 2024) American Section of the International Association (ASTM) ja International Organization for Standardization (ISO) ovat kuitenkin määritelleet standardit sille, kuinka materiaalin biopohjainen osuus voidaan mitata hiili-o

Biohajoavalla muovilla tarkoitetaan polymeerejä, jotka hajoavat biologisesti mikro-organismien vaikutuksesta tietyn ajan kuluessa. Tällaisia ovat esimerkiksi homeet, sienet ja bakteerit. ASTM laati standardin biohajoavuudelle, mutta se myöhemmin peruttiin, joten tällekin termille ei ole standardoitua määritelmää. Biohajoavuuden peruseriaate on kuitenkin se, että materiaali hajoaa hiilidioksidiksi, metaaniksi, vedeksi, epäorgaanisiksi yhdisteiksi ja biomassaksi. (Niaounakis, 2015) Näistä metaania syntyy ainoastaan anaerobisissa oloissa ja maaperässä aerobiset olot ovat tavallisimpia. (Polman

ym., 2021) Biologinen hajoaminen on tärkeää erottaa fyysisestä hajoamisesta, jolla tarkoitetaan materiaalin fyysistä hajoamista pieniksi erillisiksi paloiksi. (Niaounakis, 2015)

Yleisesti käytetty biomuovi-termi voi siis helposti johtaa kuluttajia harhaan, kun standardoitu määritelmä puuttuu. Esimerkki tästä on okso-biohajoava muovi. Okso-biohajoavat muovit ovat tavanomaista muoveja, jotka on kehitetty hajoamaan nopeammin sekoittamalla niihin metalliyhdisteitä. Ei kuitenkaan ole todistettu niiden hajoavan biologisesti mikrobien toimesta, vaan hajoaminen tapahtuu ainoastaan fyysisesti, jolloin ne vain lisäävät mikromuoviongelmaa. On ollut olemassa myös muita kuluttajille biohajoaviksi ja täten biomuoveiksi väitettyjä muoveja, jotka eivät todellisuudessa ole biohajoavia. (Nandakumar ym., 2021)

Biomuoveja voidaan luokitella seuraavasti (Phadke & Rawtani, 2023):

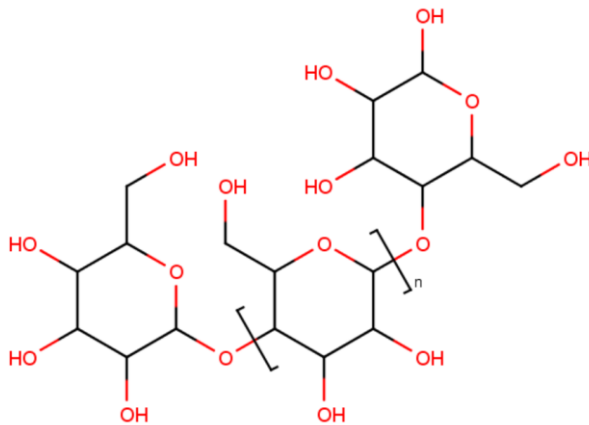
- (i) Tärkkelyspohjaiset biomuovit
- (ii) Selluloosapohjaiset biomuovit
- (iii) Alifaattiset polyesterit
- (iv) Aromaattiset kopolyesterit
- (v) Proteiinipohjaiset biomuovit.

2.2 Tärkkelyspohjaiset biomuovit

Tällä hetkellä tärkkelyspohjaiset biomuovit, kuten polyprolaktonin (PCL) ja polybuteenisukkinaatin (PBS) sekoitukset hallitsevat markkinoita. (Nandakumar ym., 2021) Tärkkelys on halvin ja hyvin yleisesti luonnossa saatavilla oleva raaka-aine, ja sitä paljon sisältäviä kasveja ovat esimerkiksi maissi, peruna ja vehnä. Tärkkelys on tärkeä polysakkaridi, ja 75 % kaikesta maailman orgaanisesta materiaalista on polysakkaridimuodossa. Pelkkä tärkkelys materiaalina on melko haurasta, vaikeasti muovattavaa, eikä sen kestä kastua. Tästä syystä sitä sekoitetaan usein muihin kompostoitaviin polymeereihin, joita ovat esimerkiksi polymaitohappo (PLA), polybutyleeni-adipaatti-tereftalaatti (PBAT), PBS, PCL ja polyhydroksialkanoaatti (PHA). (Gadhav ym., 2018) Näin saadaan materiaalista vedenkestävää ja voidaan parantaa sen ominaisuuksia sekä vähentää kustannuksia, mutta samanaikaisesti voi raaka-aineet olla osin fossiilista alkuperää, sillä edellä mainituista polymeereistä ainoastaan

PLA ja PHA ovat biopohjaisia. Myös esimerkiksi Bio-PET luetaan tärkkelyspohjaisiin biomuoveihin, kun se valmistetaan maissista. (Phadke & Rawtani, 2023)

Tärkkelys koostuu D-glukoosiyksiköistä, joita on kahta erilaista: lineaarista amyloosia ja haaroittunutta amylopektiinia. Amylopektiinin molekyylipaino on huomattavasti suurempi kuin amyloosin, ja näiden suhde vaihtelee sen mukaan, mistä kasvista tärkkelys on peräisin. Tästä syystä tärkkelyksessä on massallisesti amyloosia tyypillisesti vähemmän, noin 20–35 %. Kuitenkin esimerkiksi maissitärkkelyksen amyloosipitoisuus on alle 2 %, joka tekee siitä niin sanottua ”vahamaista” tärkkelystä. Tärkkelysrakeet ovat puolikiteisiä ja niissä on sekä jaksollista että amorfista rakennetta. Jaksollista rakennetta on lähinnä vain amylopektiinin lyhyiden ketjujen kaksoiskierteissä. Kuvassa 1 on esitelty tärkkelyksen kemiallinen rakenne. (Jiang & Zhang, 2013)



Kuva 1. Tärkkelyksen kemiallinen rakenne (Mukaiillen Jiang & Zhang, 2013)

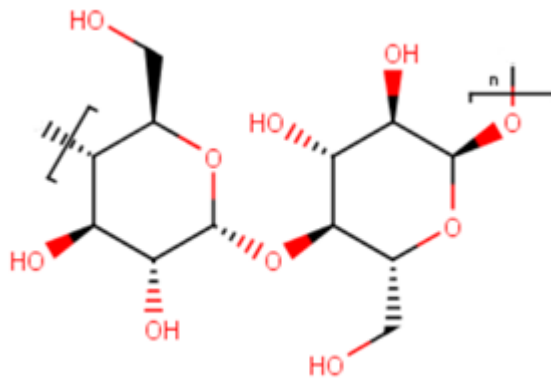
Tärkkelystä polysakkaridipolymeerina on tutkittu paljon siitä prosessoitavan termoplastisen tärkkelyksen (TPS) vuoksi. (Jiang & Zhang, 2013) TPS on siis lämpömuovattava polymeeri, jota pidetään tärkeänä synteettisen muovin korvaajana. Sen merkittävimmät haasteet ovat hyvä vesiliukoisuus ja heikot mekaaniset ominaisuudet. Monenlaisia biopohjaisia pehmittimiä voidaan lisätä, kuten ureaa, asetamidia, aminohappoja ja lipidejä, parantamaan TPS:n joustavuutta viemättä biohajoavuutta pois. Kuitenkin myös fossiilisia biohajoamattomia polymeerejä voidaan sekoittaa TPS:ään ominaisuuksien parantamiseksi, jolloin kuluu vähemmän uusiutumattomia raaka-aineita, kuin käyttämällä puhdasta fossiilista polymeeriä, mutta tällöin muovin biohajoavuus katoaa. (Mohammadi Nafchi ym., 2013) Mitä korkeampi amyloosipitoisuus

tärkkelyksessä on, sitä nopeammin se kiteytyy, jolloin voidaan tuottaa korkeampien mekaanisten ominaisuuksien termoplastista tärkkelystä. (Greene, 2014, s. 90)

2.3 Selluloosapohjaiset biomuovit

Selluloosapohjaisilla biomuoveilla on myös korkea potentiaali menestyä tulevaisuuden muoviteollisuudessa, sillä selluloosaa on biopohjaisista raaka-aineista eniten luonnossa saatavilla. Sitä saadaan esimerkiksi puusta, kuiduista ja maatalousjätteestä kuten hedelmien kuorista. (Phadke & Rawtani, 2023) Puussa on noin puolet selluloosaa, mutta esimerkiksi puhtaimmassa luonnollisessa selluloosamuodossa, puuvillassa, sitä on liki 90 %. (Jiang & Zhang, 2013) Selluloosapohjaiset biomuovit ovat myös helpommin prosessoitavia kuin tärkkelyspohjaiset. Selluloosaakaan ei yleensä käytetä puhtaassa muodossa, vaan polymeerejä johdetaan selluloosaestereistä tai muista selluloosajohdannaisista. (Phadke & Rawtani, 2023)

Tärkkelyksen tapaan selluloosakin on polysakkaridi, jolla on samankaltainen molekyyli rakenne. Selluloosa koostuu D-glukoosiyksiköistä, mutta selluloosassa ne ovat kiinnittyneet toisiinsa β -glykosidisilla sidoksilla tärkkelyksen α -glykosidisidosten sijaan. β -glykosidisidokset tekevät selluloosan molekyyli rakenteesta jäykemmän ja sauvamaisen. Tämä johtuu yhden ketjun useammista hydroksyyli ryhmistä, jotka muodostavat enemmän lujia vetysidoksia viereisen ketjun happimolekyylien kanssa molekyyli rakenteen ollessa lineaarisempi. Puhtaalla selluloosakuidulla on käytössä haittoina korkea kosteuden imeytyminen, kuten tärkkelykselläkin, ja alhaiset mekaaniset ominaisuudet sekä huono lämpömuovattavuus. (Jiang & Zhang, 2013) Luonnollista selluloosaa ei voida siis käsitellä termoplastisesti, koska sen hajoamislämpötila on niin alhainen. Sen modifiointi kemiallisesti selluloosajohdannaisiksi mahdollistaa termoplastisen käsittelyn. (Niaounakis, 2015) Kuvassa 2 on esitetty selluloosan kemiallinen rakenne.



Kuva 2. Selluloosan kemiallinen rakenne. (Mukaiillen Jiang & Zhang, 2013)

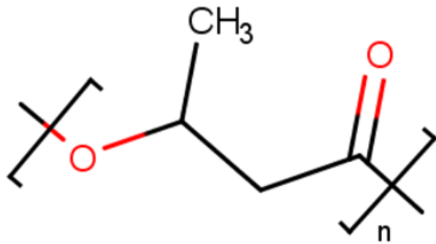
Erilaisia selluloosajohdannaisia biomuoveja on paljon, kuten selluloosa-asetaatti, selluloosasulfaatti, selluloosanitraatti, karboksimeetyyliselluloosa, etyylliselluloosa, metyylliselluloosa ja nanoselluloosa. Selluloosajohdannaisissa selluloosan kemiallinen rakenne muuttuu, esimerkiksi karboksimeetyyliselluloosassa hydroksyyliyhymän korvautuessa karboksimeetyyliyhymällä. Näin saadaan parannettua selluloosan ominaisuuksia, ja yhä stabiilimpia biomuoveja voidaan kehittää, kun selluloosajohdannaisia modifioidaan muilla biopolymeereillä. (Phadke & Rawtani, 2023) Siis myös ainoastaan eri biopolymeerien sekoittaminen selluloosan kanssa voi saada aikaan haluttuja ominaisuuksia biomuovissa. Esimerkiksi pektoselluloosapohjaisessa biomuovissa on yhdistetty pektiiniä ja selluloosaa saaden aikaan biopolymeeri, jolla on vahvat mekaaniset ominaisuudet ja hyvä vedenkestävyys. (Zhang ym., 2023)

2.4 Alifaattiset polyesterit

Alifaattisia polyestereitä saadaan bakteerifermentoinnin kautta hyödyntäen sokereja kuten laktoosia, glyserolia tai sakkaroosia. Tärkeimpiä alifaattisista polyestereistä valmistettuja biomuoveja ovat PHA (polyhydroksialkanoaatit) ja PLA (polymaitohapot). Nämä ovat sekä biohajoavia että biopohjaisia. Erona biohajoavuudessa on se, että PHA hajoo PLA:ta nopeammin, ja näistä vain PHA hajoo merivedessä. (Phadke & Rawtani, 2023)

PHA-perheeseen kuuluu useita biologisia polyestereitä, joita ovat muun muassa PHB, P4HB, P3HB ja PHBV. Nämä koostuvat siis kaikki esteriyksiköistä, joita on PHA:ssa n -määrä. Edellä mainituista PHA-polymeereistä lyhytketjuisin yksikkö on PHB:ssä ja pisin

hiiliketju on PHBV:ssä, jossa on näistä ainoana kaksi esteriryhmää yksikköä kohden. Näistä PH4B ja P3HB ovat yleisimpiä ja kaupallisesti saatavilla. PHA:n kemiallinen rakenne vaikuttaa merkittävästi sen muokattavuuteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Tyypillisesti PHA:n etu muihin biomuoveihin on sen hyvä lämpömuovattavuus ja biohajoavuus. Kuvassa 3 on esitetty P3HB:n kemiallinen rakenne. (Greene, 2014, s. 77–78)

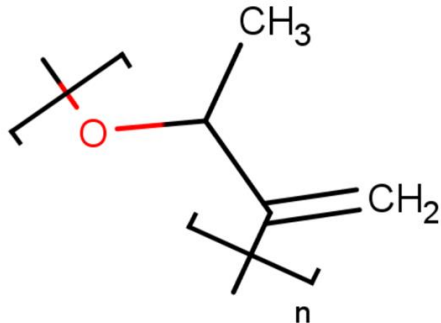


Kuva 3. P3HB:n kemiallinen rakenne. (Mukaiillen Greene, 2014, s. 78)

Vuonna 2020 PHA muodosti vain 1,4 % osuuden biomuovimarkkinoista, vaikka sen potentiaali suljettuun kiertoon on erinomainen ja sen mekaaniset ominaisuudet ovat loistavat verrattuna PLA:han. Käytön kasvua hidastava haittapuoli on korkeammat tuotantokustannukset verrattuna muihin biomuoveihin. Tulevaisuudessa se voisi korvata esimerkiksi PET-pullojen muovin ja LDPE:n kalvosovelluksissa. (Lamberti ym., 2020) PHA on houkutteleva biopolymeeri lääketieteellisiin sovelluksiin, koska se sopii biologisesti niin hyvin yhteen ihmisveren kanssa ja lääketieteessä materiaalin korkeat tuotantokustannukset eivät ole niin suuressa merkityksessä. (Meereboer ym., 2020)

PLA ja tärkkelyspohjaiset biomuovit muodostivat molemmat 18,7 % osuuden biomuovimarkkinoista vuonna 2020, ja ne muodostivat täten suurimmat osuudet biomuovimarkkinoista. (Fredri & Dorigato, 2021) PLA on lineaarinen alifaattinen polyesteri, jonka kemiallinen rakenne on hyvin samankaltainen PHA:n kanssa, mutta sillä tavataan ainoastaan stereoisomeriaa eli sen molekyylikaava on aina sama, joka on $(C_3H_4O_2)_n$. Ominaisuuksiin vaikuttavat sekä molekyylipaino että kiteisyysaste. Suurempi molekyylipaino nostaa hajoamisen ja lämpömuokkaamisen vaatimaa lämpötilaa, vetolujuutta ja kimmokerrointa. PLA:n läpinäkyvyys on suurempi kuin muilla biomuoveilla. (Niaounakis, 2015) PLA:n käyttöä rajoittaa sen huonot mekaaniset ominaisuudet sekä hauraus. PLA:n ominaisuudet ovat kuitenkin verrattavissa polystyreenin (PS) ominaisuuksiin, mikä tekee siitä potentiaalisen korvaavan uusiutuvan

materiaalin. (Lamberti ym., 2020) PLA:ta on pidetty aiemmin osana PHA-perhettä, vaikka polymeerin tuotanto poikkeaa merkittävästi PHA:n tuotannosta. (Meereboer ym., 2020) Kuvassa 4 on esitetty PLA:n kemiallinen rakenne.



Kuva 4. PLA:n kemiallinen rakenne. (Mukaillen Greene, 2014, s. 86)

2.5 Muut biomuovit

Muita luokittelussa mainittuja biomuoviluokkia ovat aromaattiset kopolyesterit ja proteiinipohjaiset biomuovit. Näistä proteiinipohjaiset ovat luonnollisia polymeerejä selluloosan ja tärkkelyksen tapaan, kun taas aromaattiset kopolyesterit ovat mikro-organismeista peräisin, kuten alifaattiset polyesterit. (Phadke & Rawtani, 2023)

Aromaattisissa polyestereissä on PET:n ja PBT:n tapaan aromaattisia renkaita, jotka kestävät hyvin kemikaaleja ja tekevät biologisesta hajoamisesta vaikeaa. Rakennetta voidaan kuitenkin modifioida kopolymeroinnilla ottamalla käyttöön heikkoja sidoksia, jolloin saadaan lisättyä biohajoavuutta. Näin aromaattiset kopolyesterit hajoavat nopeasti ja ovat rakenteeltaan joustavia, vaikka melko kalliita valmistaa, mikä rajoittaa käyttöä. (Phadke & Rawtani, 2023)

Proteiinipohjaisia biomuoveja voidaan valmistaa esimerkiksi vehnägluteenista, soijasta ja kaseiinista. Näille usein yhteistä on vesiherkkyys ja huono kierrätettävyys. Soijaproteiinista saadaan valmistettua jäykkiä, kun taas gluteenipohjaisista joustavia biomuoveja. (Phadke & Rawtani, 2023) Kaseiinibiomuoveja voidaan käyttää esimerkiksi syötävissä pakkauskalvoissa. Etuna on se, että tuotantoprosessit ovat yksinkertaisia ja hyvin samankaltaisia esimerkiksi juuston valmistuksen kanssa. (Nandakumar ym., 2021)

Biopolymeerejä on todellisuudessa vielä paljon enemmänkin, sillä biomassassa on hyvin monimuotoista ja mikro-organismeista voidaan johtaa lisää polymeerejä, joita ei luonnossa ole saatavilla. (Delidovich ym., 2016) Muissa lähteissä on biomassasta saatavista polymeereistä mainittu esimerkiksi ligniini- ja kitiinipohjaiset biomuovit. Ligniini on aromaattisten alkoholien haarautunut polymeeri, jota voidaan uuttaa esimerkiksi lignoselluloosasta. Kitiiniä uutetaan lähinnä äyriäisten kuorista ja sillä on hyvät vedenkestävyysominaisuudet, mutta huono vetolujuus. Täysin petrokemialliset muovit, kuten PCL ja PBAT luetaan joidenkin lähteiden mukaan biomuoveihin, sillä ne ovat täysin biohajoavia pienen molekyylipainonsa ansiosta. (Nandakumar ym., 2021)

3 TUOTANTO

Kun lähdetään tutkimaan biopohjaisten muovien tuotantoa, muovit voidaan jakaa raaka-aineiden perusteella kolmeen tyyppiin: suoraan biomassasta saataviin polymeereihin, bioperäisistä välituotteista valmistettaviin polymeereihin ja mikro-organismeista saataviin polymeereihin. Suoraan biomassasta saatavia polymeerejä ovat siis aiemmin mainituista tärkkelys, selluloosa ja proteiini, kun taas mikro-organismien tuottamia polymeerejä ovat biopohjaiset polyesterit. Välituotteista valmistettavilla polymeereillä tarkoitetaan muoveja, joita saadaan sekoittamalla suoraan biomassasta saatavaa polymeeriä muiden muovien kanssa. (Nandakumar ym., 2021) Tässä osiossa esitetään tässä osiossa hyvän kierrätys- ja teollisen mittakaavan valmistuspotentiaalin omaavien biomuovien valmistusprosessi tarkemmin.

3.1 Tärkkelyspohjaisten biomuovien tuotanto

Tärkkelys uutetaan sitä sisältävästä biomassasta yleensä märkäjauhatuksella. (Gadhav ym., 2018) Yhdysvalloissa ja Euroopassa tärkkelyspohjaisiin polymeereihin käytetään pääasiassa maissia, joka selittyy osittain maatalousjätteestä saatavasta suuresta maissitärkkelyksen määrästä. Maissitärkkelystä tuotetaan kuusivaiheisessa prosessissa, jonka vaiheet ovat seuraavat (Greene, 2014, s. 89):

1. Liotus: Maissi pestään ja asetetaan kuumaan veteen liotustankkeihin 30–48 tunniksi, kunnes jyvät ovat turvonneet kaksinkertaisiksi. Jyvistä liukenee tärkkelystä veteen.
2. Liotusveden haihdutus: Liotustankkien vesi, joka sisältää noin 10 % kiintoainetta, valutetaan kiinteistä jyvistä monivaiheiseen kondensaattoriin. Tärkkelyspitoinen vesi kondensoituu kiinteäksi tärkkelykseksi, ja se voidaan fermentoida.
3. Rikkidioksidin lisääminen: Fermentaatio tehostuu, ja home, hiivat sekä sienet poistuvat.
4. Itujen erotus: Pehmitetyt jyvät jauhetaan myllyssä runkojen löysäämiseksi ja sidosten rikkomiseksi itujen ja siemenvalkuaisten kanssa.
5. Itujen kuivaus: Ensin ensin vesi poistetaan ruuvipuristimen avulla, ja sen jälkeen idut kuivataan pyörivän rumpukuivaimen avulla noin neljän prosentin kosteuteen.
6. Varastointi: Idut kuljetetaan varastoon.

Saadusta maissitärkkelyksestä voidaan valmistaa lämpömuovattavaa termoplastista tärkkelystä. Perinteisiä termoplastisia muovausmenetelmiä ovat ekstruusio, ruiskuvalu, puhallusmuovaus, puristusmuovaus ja rotaatiomuovaus. Ekstruusiossa tärkkelys syötetään kaksoisruuviekstruuderiin, josta saadaan TPS-pellettejä, joita voidaan varastoida ja myöhemmin sulattaa haluttuun muotoon esimerkiksi ruiskuvalulla. (Greene, 2014, s. 90)

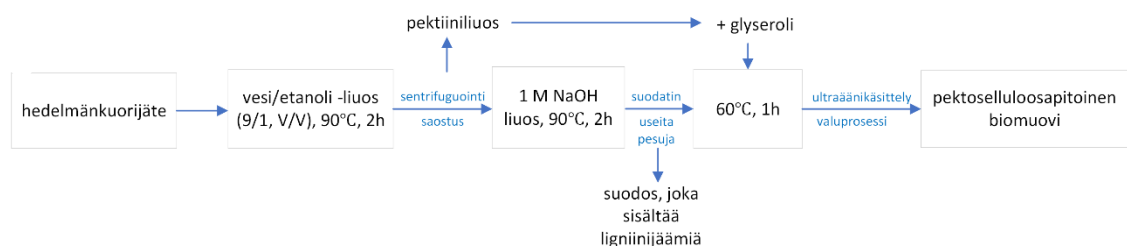
Tärkkelykseen lisätään tyypillisesti vettä tai glyserolia pehmittimeksi, jotta siitä saadaan lämpökäsiteltävä. Tämän jälkeen se siirretään kaksoisruuviekstruuderiin. Puolikiteinen tärkkelys kuumennetaan ja paineistetaan, jotta polymeeri saadaan amorfiseen eli järjestäytymättömään tilaan prosessointia varten. Glyseroli voi vaikuttaa siihen, milloin tärkkelys alkaa gelatinoitua, eli liisteröityä, ja se kasvattaa tärkkelyskiteiden sulamisen aktivoitumisenergiaa. Jos ekstrusiosta saadut TPS-pelletit muovataan haluttuun muotoon ruiskuvalulla, ne sulatetaan ensin 100–180 °C lämpötilassa nestemäiseksi ja sitten valutetaan tehtyyn muottiin ja annetaan kovettua takaisin kiinteäksi. Puhallusmuovauksessa pelletit voidaan puhaltaa kalvoksi, jossa on 45 % glyserolia kuivaan tärkkelykseen nähden ja 13 massaprosenttia kosteutta. (Greene, 2014, s. 91)

3.2 Selluloosapohjaisten biomuovien tuotanto

Kuten aiemmin todettiin, selluloosa on hyvin yleinen polymeeri luonnossa ja sitä voidaan saada monesta lähteestä. Erityisen potentiaalisena selluloosalähteenä biomuovien tuotantoon on alettu pitää hedelmien kuoria, sillä ne sisältävät selluloosan lisäksi pektiiniä, joka mahdollistaa hyvän kierrätettävyyden. Saadulla pektoselluloosapitoisella biomuovilla on myös vahvat mekaaniset- ja vedenkestävyysominaisuudet, sekä se on täysin biohajoava. Tällä hetkellä yli kolmasosa hedelmistä menee hukkaan sadonkorjuun, kuljetuksen, varastoinnin, myynnin ja jalostuksen aikana. On siis todella kiinnostavaa ja myös taloudellisesti kannattavaa hyödyntää näitä materiaalivirtoja, jotka tällä hetkellä päätyvät jätteeksi. (Zhang ym., 2023) Esimerkiksi espanjalaisten appelsiinien kuoret päätyvät useimmiten kaatopaikalle, sillä ruokajätettä pidetään ei-toivottuna materiaalina, eikä appelsiinien kuoria aleta kompostoimaan niiden korkean selluloosapitoisuuden vuoksi. (Yaradoddi ym., 2022)

Sitruhedelmien kuorissa on runsaasti pektiiniä sekä selluloosaa, ja kuoria on merkittävä osa hedelmänjalostusjätteestä. Biomuovien valmistus sitruunan kuoresta alkaa sillä, että

kuoret kuivataan 60 °C lämpötilassa. Sitten kuoret murskataan suurnopeusmyllyllä ja seulotaan 80-kertaisen verkon läpi, jolloin saadaan koostumukseltaan tasaista kuorijauhetta. Sitruunan kuorijauhe lisätään vesi/etanoli -liuokseen, jota sekoitetaan 90 °C lämpötilassa 2 tuntia. Tästä seoksesta voidaan erottaa pektiiniliuos sentrifugoimalla, ja jäljelle jäävä kiinteä jäännös lisätään 150 ml:aan 1-molaarista natriumhydroksidiliuosta, jota sekoitetaan taas 90 °C lämpötilassa 2 tuntia. Tästä voidaan suodattaa selluloosa ja jäljelle jäävä suodos, joka sisältää ligniinijäämiä, voidaan säilyttää myöhempää hyödyntämistä varten. Selluloosan puhtauden varmistamiseksi se pestään useita kertoja deionisoidulla vedellä, minkä jälkeen se voidaan sekoittaa aiemmin erotettuun pektiiniliuokseen samalla tiputtelemalla sopiva määrä glyserolia. Saatua seosta haudutetaan 60 °C lämpötilassa 1 tunti ja lopuksi se jäähdytetään ja käsitellään ultraäänikäsitteilyllä, jolloin saadaan pektiini-selluloosaliete. Lietteestä voidaan valmistaa pektoselluloosapitoisia biomuovikalvoja valamalla liete lasilevyille ja sitten antamalla kalvon kuivua huoneenlämmössä 48 tuntia. Vedenkestävyyden parantamiseksi suoritetaan vielä kalsiumionisilotuskäsittely, jossa biomuovikalvoja liotetaan etanoli/glyseroli/deionisoitu vesi -liuoksessa, joka sisältää 2 massaprosenttia kalsiumkloridia. Lopuksi silotettu biomuovikalvo poistetaan liuoksesta, pestään vedellä ja kuivataan taas huoneenlämmössä. Samaa menetelmää voidaan hyödyntää myös muiden sitrushedelmien sekä muiden selluloosaa ja pektiiniä sisältävien hedelmien kuorille, kuten vesimelonin, ananaksen ja verkkomelonin kuorille. Kuvassa 5 on esitetty pektoselluloosapitoisen biomuovin valmistuskaavio. (Zhang ym., 2023)



Kuva 5. Pektoselluloosapitoisen biomuovin valmistus hedelmänkuorijätteestä. (Mukaiillen Zhang ym., 2023)

Pektoselluloosapitoisen biomuovin valmistuksen sivutuotteena syntyvää ligniinijäämiä sisältävää suodosnestettä tutkittiin sen sisältämien mahdollisesti arvokkaiden yhdisteiden

hyödyntämisen vuoksi. Tutkimus tapahtui saman ryhmän toimesta, joka julkaisi artikkelin pektoselluloosabiomuovin valmistuksesta. (Zhang ym., 2023) Nesteestä voitiin eristää heteropolysakkaridi, jossa oli runsaasti hapanta galakturonihappoa. Saatua heteropolysakkaridia voitiin pitää makromolekyylisenä pektiinipolysakkaridina (MPP). MPP:n emulgointiominaisuudet arvioitiin ja niitä verrattiin kaupallisesti saatavilla olevaan pektiinipolysakkaridiemulgointiaineeseen. Samalla pitoisuudella MPP pystyi stabiloimaan enemmän öljyfaasia ja sillä oli parempi varastointistabiilisuus. Tällä loistavalla emulgointiominaisuudella MPP voisi olla hyödyllinen monen tuotteen kehityksessä, kuten elintarvikkeista kerman ja öljy-vesi-seosten. MPP sisältämiä ligniinijäämiä voitaisiin käyttää esimerkiksi kosmetiikkasovelluksissa, kuten merivesiä saastuttamattomana UV-absorberina aurinkosuojavoiteissa. Näin saataisiin maksimoitua sitruhedelmien biomassaresurssien hyödyntäminen pektiiniselluloosapitoisen biomuovin tuotannossa. (Zhang ym., 2023)

3.3 PHA:n ja PLA:n tuotanto

PHA:ta valmistetaan bakteerifermentoinnilla käyttäen sokereita tai rasvoja. P3HB voidaan kopolymeroida P4HB:llä, jolloin saadaan joustavia PHA-polymeerejä. Osa PHA:sta sopii paremmin ruiskuvaluun, kun taas osa puhallusmuovaukseen riippuen niiden kemiallisesta rakenteesta ja molekyylipainosta. P(3HB-4HB) polymeerit voidaan melko samaan tapaan kuin TPS muovata ruiskuvalulla, ekstruusiolla, lämpömuovauksella ja puhallusmuovauksella. (Greene, 2014, s. 77–79)

Ruiskuvalussa lämpötilaprofiili PHA:lle on erilainen kuin tavanomaisille termoplastisille muoveille, sillä se tulee kuumentaa esimerkiksi PLA-muovia ja tärkkelyspohjaista muovia kuumemmaksi muovautuakseen, mutta jäähdyttää niitä viileämmäksi suuttimella. PHA:t tulee lämmittää 160–190 °C lämpötilaan niiden muovaamiseksi, sillä niiden viskositeetti on liian suuri muovattavaksi alle 160 °C lämpötilassa. Toisaalta yli 190 °C lämpötilassa PHA:t voivat hajota termisesti. Myös muotin tulee olla esikuumennettu kiteisyyden lisäämiseksi, ja tyypillisesti ruiskuvaletulla tuotteella on matala kiteisyys aluksi, mutta 24 tunnin kuluessa se kasvaa lopulliseksi. PHA-muovien tulisi kuivua neljä tuntia 85 °C lämpötilassa, jotta niille saadaan paremmat mekaaniset ominaisuudet. (Greene, 2014, s. 79–80)

Ekstruusiossa PHA:sta voidaan saada arkkeja yksiruuviekstruudereilla ja sekoittamalla siihen lisäaineita se voidaan syöttää kaksoisruuviekstruuderiin, jolla voidaan tuottaa esimerkiksi muovipellettejä. Yleensä PHA:han sekoitetaan ydintämisainetta, kuten boorinitridiä ja akryylisiä iskunvaimennusaineita. Tyypillisesti kaksoisruuviekstruuderin syötön lämpötila on 190 °C, ja suuttimella lämpötila on jäähtynyt 160 °C:seen ruuvin pyöriessä 60 kierrosta minuutissa. Suulakepuristettu tuote leikataan pelleteiksi ja asetetaan 50 °C veteen jäähtymään. Yksiruuviekstruuderilla arkkeja tuotettaessa prosessiolosuhteet ovat samankaltaiset, ja sekä arkeista että pelleteistä voidaan puhallusmuovata tuotteita. Arkeista voidaan muovata esimerkiksi kalvopakkauksia ja pelleteistä pulloja. Pellettejä kannattaa siis tuottaa, koska ne on helppo kuljettaa ja varastoida myöhemmin prosessoitavaksi myös esimerkiksi ruiskuvalulla puhallusmuovauksen lisäksi. Puhallusmuovauksessa esimerkiksi pelleteistä pulloja puhallettaessa viipymäaika puhalluspaineessa 400 kPa ja lämpötilassa 160 °C tulee saada alle viiteen minuuttiin, jotta hyvälaatuisia pulloja voidaan tuottaa. (Greene, 2014, s. 80–82)

PLA:n tuotanto voidaan jakaa neljään vaiheeseen: hiilihydraattien esikäsitteily sokerien vapauttamiseksi, sokerien fermentointi maitohapoksi, maitohapon puhdistus ja maitohapon polymerisaatio polymaitohapoksi (PLA). Maitohappoa voidaan tuottaa sekä kemiallisilla että bioteknisillä prosesseilla, mutta suurin osa tuotetaan hyödyntäen biotekniikkaa. Ensimmäisessä vaiheessa hiilihydraatin lähde, kuten tärkkelys tai muu biomassa, käsitellään happosekoituksella. Maatalouden jätteet voivat olla hiilihydraattien ensisijainen lähde, ja happosekoitus voi sisältää rikkihappoa. Rikkihappo rikkoo tärkkelyksen kolmiulotteisen kemiallisen rakenteen ja vapauttaa glukoosimolekyylit. (Greene, 2014, s. 85)

Toisessa vaiheessa fermentoidaan glukoosi eli sokeri maitohapoksi *Lactobacillus rhamnosus* -bakteerin avulla. Bakteeri kuluttaa sokerin ja tuottaa ainoastaan haluttua maitohappoa tuotteena. Tässä huomataan biotekniikan käytön etu prosessissa, kun prosessi saadaan ajettua tuottamaan niin spesifisesti vain haluttua tuotetta ilman ylimääräisiä kemikaaleja. (Greene, 2014, s. 86)

Kolmannessa vaiheessa puhdistetaan maitohappo fermentointiliemestä, ja vaadittu maitohapon puhtaus on noin 95 %. Puhtaus vaaditaan, jotta voidaan polymeroida korkeiden mekaanisten ominaisuuksien PLA:ta. Haluttuja ominaisuuksia ovat muun

muassa vetolujuus, muodonmuutoslämpötila ja biohajoavuuden aste teollisissa kompostointiolosuhteissa. Maitohappoa voidaan puhdistaa ioninvaihtotekniikoilla, kuten esimerkiksi kromatografisella kolonnin ioninvaihdolla. (Greene, 2014, s. 86)

Viimeisessä neljännessä vaiheessa polymerisoidaan maitohappo PLA:ksi. PLA voidaan polymerisoida suoralla polykondensaatioreaktiolla atseotrooppisen dehydraation kautta. Korkean molekyylipainon polymeerejä on vaikea syntetisoida niiden liittäen, kuten vapaiden happojen, veden ja polymeerin tasavertaisuuden vuoksi. M-ksyleeniä voidaan lisätä maitohappoon ja jättää reagoimaan 138 °C:seen 30 tunniksi. Saatu seos voidaan polymerisoida PLA:ksi. (Greene, 2014, s. 86)

PLA-muovien tulisi antaa kuivua 4 tuntia 45 °C:ssa, jos kyseessä on amorfinen PLA-muovi, ja kiteisen muovin 2 tuntia 60 °C:ssa. PLA:ta voidaan PHA:n tapaan muovata ruiskuvalulla, ekstruusiolla tai puhallusmuovauksella. Ruiskuvalussa lämpötilaprofiili PHA:sta poiketen nousee syötteestä suuttimelle mentäessä sen vaihdellessa tyypillisesti välillä 177–188 °C. Jos PLA:sta halutaan valmistaa pulloja, tulee se ensin esimuotoilla puhallusmuovauksella noin 150 °C:ssa, jonka jälkeen se saa lopullisen muotonsa ruiskuvalulla. Näin saadaan tasalaatuisia pulloja, kun ne asettuvat samanlaisiin muotteihin. (Greene, 2014, s. 87–89)

4 KIERRÄTYS

4.1 Kierrätysmenetelmät

Kierrätyksellä tarkoitetaan jätteen uudelleen käsittelyä tuotantoprosesseissa takasin alkuperäiseen tarkoitukseen tai muihin tarkoituksiin. Tähän sisältyy myös jätteen orgaaninen kierrätys, joka on biohajoavan pakkausjätteen aerobista (kompostointi) tai anaerobista (mädätys) käsittelyä valvotuissa olosuhteissa ja mikro-organismeja käyttäen, jolloin syntyy stabiloituja orgaanisia jäämiä tai metaania. Orgaaniseen kierrätykseen ei lueta kaatopaikalle sijoittamista. Palavan pakkausjätteen käyttöä energian tuottamiseen eli jätteen polttoa ei myöskään lueta kierrättämiseksi. (European Parliament and Council Directive 94/62/EC, 1994)

Kun muovipakkausjäte on kerätty, lajiteltu ja puhdistettu, sitä voidaan hyödyntää neljällä menetelmällä, joita ovat primäärinen kierrätys, mekaaninen kierrätys, kemiallinen kierrätys ja energiahyötykäyttö. Näistä menetelmistä siis vain kolme ensimmäistä luetaan kierrättämiseksi. Primäärinen kierrätys tarkoittaa sitä, että materiaali hyödynnetään sellaisenaan alkuperäiseen käyttöön ja vaatii esimerkiksi vain pesun. Jotta pelkkä pesu riittää pakkauksen kierrättämiseksi, tulee materiaalin olla korkealaatuista ja sen käyttöhistoria tulee tuntea hyvin. Mekaanisessa kierrätyksessä muovipakkausjäte muokataan tuotteeksi mekaanisin keinoin, joita ovat esimerkiksi ruiskuvalu ja puhallusmuovaus. Kemialliseen kierrätykseen verrattuna siinä on alhaisemmat prosessointikustannukset ja kasvihuonekaasupäästöt, pienempi energiankulutus ja se vaatii vähemmän kemikaaleja, jotka voivat esimerkiksi happamoittaa tai rehevöittää ympäristöä. (Lamberti ym., 2020)

Tällä hetkellä Suomessa kuluttajien lajittelemat muovipakkaukset päätyvät Fortumin muovijalostamolle Riihimäelle. Kierrätys tapahtuu mekaanisesti: muovilaadut tunnistetaan ja lajitellaan infrapunateknologiaan perustuvilla optisilla lajittelijoilla, pestään, silputaan ja granuloidaan kierrätysmuovigranulaatiksi. Granulaatti on muodoltaan ja hyödynnettävyydeltään hyvin samankaltainen, kuin muovien valmistuksessa neitseellisistä raaka-aineista saatavat muovipelletit. Vain HDPE-, LDPE- ja PP-muovilaadut soveltuvat granulaatin raaka-aineeksi, joten kaikki muut muovilaadut päätyvät polttoon, eli hyödynnettäväksi energiana. (Fortum, 2024) Tällä hetkellä kuluttajien lajittelemasta muovipakkausjätteestä vain noin kolmasosa kierrätetään. (Syke,

2024) Toisin sanoen nykyisellä teknologialla kaikki kuluttajien lajittelemat biomuovipakkaukset päätyvät polttoon.

Kemiallinen kierrätys on siis vielä toistaiseksi suuressa mittakaavassa hyödyntämätön kierrätysmenetelmä pakkausmuovijätteelle. Siinä muovijäte depolymeroidaan, eli hajotetaan muovin monomeereiksi tai muiksi molekyyleiksi kemiallisissa prosesseissa. Menetelmiä on paljon erilaisia, ja valitun menetelmän tulee olla sopiva kyseiselle polymeerityypille. Mekaaniseen kierrätykseen verrattuna kemiallisen kierrätyksen etuina voidaan pitää sen mahdollisuutta tuottaa lisäarvoa materiaaleille parantamalla materiaalin laatua ja potentiaalia polymeerien täydelliselle kiertotaloudelle, kun monomeerejä voidaan repolymerisoida loputtoman monta kertaa ilman materiaalin laadun heikentymistä. (Lamberti ym., 2020)

Muovien kemiallinen kierrätys voisi mahdollistaa kierrätyksen laajenemisen myös biomuoville. Suomen ensimmäinen kemiallinen kierrätyslaitos aloitti toimintansa Nokialla syksyllä 2023. (Syke, 2024) Laitos on WasteWise Oy:n perustama ja he tekevät yhteistyötä Sumi Oy:n kanssa, joka vastaa muovin kuljetuksesta laitokselle. Laitoksessa käsitellään yritysten pakkausjätettä pyrolyysillä, ja saatu pyrolyysiöljy voidaan jalostaa muoviteollisuuden raaka-aineeksi. Vuoden 2024 alusta lähtien pakkaustuottajan vastuu alkoi kattaa myös pienemmät, alle miljoonan liikevaihtoa tekevät yritykset, mikä lisää pakkausmuovivirtaa, jonka Sumi Oy voi kuljettaa käsittelylaitokselle. (Sumi Oy, 2023) WasteWisen Nokian pyrolyysilaitos käyttää prosessinsa raaka-aineina kuitenkin vielä pääasiassa PE- ja PP-pohjaisia muovijätteitä. (WasteWise Group Oy, 2024)

Pyrolyysi on yksi lupaavimmista kemiallisista kierrätysmenetelmistä pakkausmuovijätteelle, sillä siinä vaaditaan kemiallisista menetelmistä alhaisin syötteen puhtaus. Se ei myöskään vaadi yhtä montaa esikäsittelyvaihetta kuin poltto. Pyrolyysi perustuu korkeaan lämpötilaan (300–700 °C) ja hapettomiin oloihin, joiden vallitessa polymeeriketjut lämpöhajoavat pienemmiksi ja vähemmän monimutkaisiksi molekyyleiksi. Prosessi voidaan suorittaa myös katalyyttisesti, jolloin esimerkiksi lämpötilaa ei tarvitse nostaa niin korkeaksi ja energiaa säästyy, mutta tämä tulee suhteuttaa käytetyn katalyytin hintaan. Pyrolyysin välituotteita voidaan muuntaa myös korkean lisäarvon kemikaaleiksi, eli se on lupaava menetelmä myös siksi, että se tarjoaa vaihtoehtoisia tuotantoreittejä arvokkaille kemikaaleille, kun niitä voidaan tuottaa jätteestä. (Fredri & Dorigato, 2021) Lopputuotteena saadaan riippuen sisään syötettävästä

materiaalista 70–80 % pyrolyysiöljyä ja 10–15 % kaasua, joka usein käytetään prosessin omaan lämpöenergian tarpeeseen. Noin 10–15 % lopputuotteesta on hiiltä, ja koska pyrolyysi tapahtuu hapettomissa oloissa, siitä aiheutuu vain vähän hiilidioksidipäästöjä. (Solveig Roschier ym., 2019)

4.2 Tärkkelyspohjaisten biomuovien kierrätys

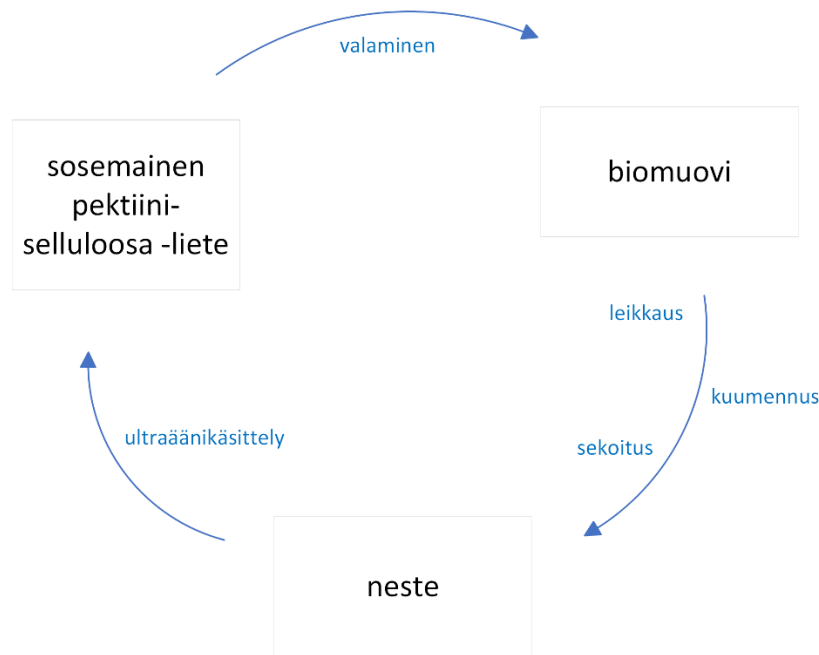
Biohajoavien TPS-polymeerien mekaaninen kierrätys on haastavaa, sillä ne ovat herkkiä hydrolyysille, eli ne eivät siedä hyvin kosteutta, vaan vesi alkaa hajottaa niitä. Niitä ei siis kannata kierrättää samassa virrassa kosteutta kestävien biohajoamattomien muovien kanssa, vaan ne tulee lajitella erikseen mahdollisimman aikaisessa vaiheessa kierrätysprosessia. Näin vähennetään energiaa, joka kuluu muovien kuivaamiseen, ja TPS:n hydrolyyttinen hajoaminen vähenee. (Fredri & Dorigato, 2021)

TPS-polymeerien joukkoon sekoitetaan usein muita polymeerejä, jotta niiden ominaisuuksia saadaan parannettua. TPS:ää voidaan sekoittaa esimerkiksi loistavan kosteudensietokyvyn PP:hen, jolla on myös hyvät mekaaniset ominaisuudet, kuten korkea vetolujuus ja jäykkyys. Tällöin materiaali ei kuitenkaan ole enää biohajoavaa. PP/TPS-yhdisterakeen mekaanista kierrätystä on tutkittu, ja tutkimuksessa se ekstrudoitiin viisi kertaa. Rakeet siis sulatettiin, ekstrudoitiin kaksoisruuviekstruuderilla takaisin rakeiksi ja kovettuneet rakeet taas sulatettiin. Vetolujuus säilyi lähes ennallaan, eikä rakeiden ulkonäkö muuttunut lainkaan. (Tavanaie & Ghahari, 2021)

Vaikka kemiallista kierrätystä on pidetty erityisen hyvänä menetelmänä alifaattisille polyestereille, voidaan myös tärkkelyspohjaisia biomuoveja kierrättää kemiallisesti. (Fredri & Dorigato, 2021) Esimerkiksi biohajoavat TPS-pohjaiset pussit, joihin on lisätty PBAT:ta, voidaan kierrättää pyrolyysillä. Tätä pidetään lupaavana menetelmänä, sillä prosessiin voidaan valmistaa katalyyttiä sen omista kiinteistä hiilipitoisista välituotteista sulfinoimalla. Lisäksi välituotteena saadaan pyrolyysinesteestä arvokkaita dikarboksyylihappoja ja polyoleja. (Samorì ym., 2021)

4.3 Selluloosapohjaisten biomuovien kierrätys

Hedelmän kuorista saatavan pektoselluloosapitoisen biomuovin ympäristövaikutusten arvioinnissa tutkittiin myös sen kierrätettävyyttä. Valmistettua biomuovia voitiin lämmittää ja murskata yhtenäiseksi pektiini-selluloosalietteeksi, joka voitiin muodostaa uudelleen biomuovikalvoksi yksinkertaisella mekaanisella valuprosessilla kuvan 6 esittämällä tavalla. (Zhang ym., 2023)



Kuva 6. Pektoselluloosapitoisen biomuovin mekaaninen kierrätettävyys. (Mukaiillen Zhang ym., 2023)

Pektoselluloosapitoisen biomuovin biohajoavuutta, ja sitä kautta potentiaalia orgaaniseen kierrätykseen arviotiin tutkimuksessa hautaamalla näytteet maaperään. Samaan paikkaan sijoitettiin vertailun vuoksi petrokemiallista muovia, polyvinyylikloridia (PVC), ja ajan kuluessa niiden ulkonäköä tarkkailtiin biohajoavuuden arvioimiseksi. Pektoselluloosapitoinen biomuovi imi ensin itseensä maaperän kosteutta ja turposi, kunnes se murtui kuukauden kuluttua. Murtuminen tapahtui maaperän mikro-organismien, kuten bakteerien ja sienten, hajotustoiminnasta. PVC puolestaan pysyi alkuperäisessä muodossaan koko havaintojakson ajan hajoamatta lainkaan. Maaperässä biomuovi hajosi täysin noin 40 vuorokauden kuluessa, mikä osoitti, etteivät nämä muovit aiheuta yhtä suurta ympäristöhaittaa elinkaarensa lopussa kuin esimerkiksi vertailun kohteena ollut PVC-muovi. (Zhang ym., 2023)

Selluloosapohjaisia biomuoveja voidaan kierrättää myös kemiallisesti, jolloin ne murskataan jauheeksi, josta voidaan liottaa selluloosa. Selluloosaliuos puristetaan suulakkeen läpi kehruhauteeseen, jossa se saostuu, kun liuotin reagoi saostushauteen kanssa. Näin saadaan siis tuotettua hyvin puhdasta selluloosaa, josta voidaan kehrätä esimerkiksi kierrätystekstiiliä, kun selluloosa saostetaan kuiduksi. Kehruuseen on erilaisia tekniikoita, kuten märkäkehruu ja ilmaraollinen märkäkehruu. (Kamppuri ym., 2019)

4.4 PHA:n ja PLA:n kierrätys

PHA-pohjaisia biomuoveja on kierrossa tällä hetkellä niin vähän, että niiden kierrätystä ei ole tutkittu vielä kovin laajasti. On osoitettu, että P3HB-polymeeriä kierrätettäessä mekaanisesti ekstruusiolla kolmannella ekstruusiolla sen vetolujuus pienenee puolella. PHBV-polymeerillä puolestaan vetolujuus pienenee vain 8 % viiden ekstruusion jälkeen. Kierrätettävyyttä voidaan parantaa sekoittamalla PHA:han esimerkiksi PLA:ta. PHBV/PLA-seosten on raportoitu säilyttävän mekaaniset ominaisuutensa jopa kuuden ekstruusiojakson jälkeen. Kun PHA:n ominaisuudet ovat heikentyneet liikaa mekaanisessa kierrätyksessä, se voidaan kierrättää myös kemiallisesti pyrolyysin avulla arvokkaiden kemikaalien saamiseksi. Myös orgaaninen kierrätys on mahdollista PHA:n ollessa täysin biohajoava. (Lamberti ym., 2020)

PLA-pohjaisten biomuovien mekaanisessa kierrätyksessä prosessiin voidaan lisätä ketjunjatkaja, joka auttaa osittain palauttamaan heikentyneet mekaaniset ominaisuudet ja alentuneen moolimassan. Tällöin kierrätetty PLA on verrattavissa alkuperäiseen PLA:han. On arvioitu, että jotta tietyn biopolymeeripakkauksen, kuten PLA:n, mekaaninen kierrätyslaitos olisi kannattava, biopolymeeriä olisi tuotettava maailmanlaajuisesti vähintään 200 kilotonnia vuodessa ja kierrätyslaitoksen tulisi pystyä käsittelemään siitä 5–18 kilotonnia. Tällä hetkellä PLA muodostaa noin 20 % maailman noin 2500 kilotonnin vuosittaisesta biomuovituotannosta, eli PLA:n tuotanto on noin 500 kilotonnia vuodessa. Mekaanisen kierrätyslaitoksen perustaminen olisi siis jo kannattavaa (Lamberti ym., 2020) Niaounakisin tekemän arvion mukaan. Jos kierrätetystä PLA:sta tulee kuitenkin heikkolaatuista, PLA:n muodostamiseksi se tulee kierrättää kemiallisesti, jotta se saadaan takaisin sen monomeereiksi, jotka voidaan repolymerisoida. (Niaounakis, 2015)

Yksi mahdollinen PLA:n kemiallinen kierrätysreitti on hydrolyysi. Siinä PLA voidaan hydrolysoida 95 % konversiolla LA:ksi eli maitohapoksi 2 tunnissa 160–180 °C:ssa. Hydrolyysin etuna pyrolyysiin verrattuna on se, ettei siihen tarvita lainkaan haitallisia kemikaaleja, vaan se on vedellä hajottamista. PLA:n hydrolyysi on myös autokatalyyttistä, eli kunkin reaktion vaiheen yhteydessä syntyvät karboksyylyiryhmät katalysoivat reaktiota edelleen. Reaktio onkin suhteellisen nopea ja siihen vaadittu lämpötila on hillityn korkea ilman katalyytin lisäämistä. Maitohapon tuottaminen PLA:sta hydrolyysillä onkin hyvin energiatehokasta, kun sitä verrataan esimerkiksi maitohapon tuotantoon maissin käymisestä, joka vaatii 55 megajoulea energiaa jokaista tuotettua maitohappokiloa kohden. Maitohapon muodostuminen PLA:n hydrolyysin kautta vaatii puolestaan vain noin 14 megajoulea kiloa kohden. PLA:n kemiallinen kierrätys välttää myös kalliin maitohapon erottamisen maitohapon käymisliemestä, ja nämä yhdessä tekevät PLA:n kemiallisesta kierrätyksestä hydrolyysillä myös taloudellisesti kannattavaa. (Lamberti ym., 2020)

PLA:n biohajoaminen tapahtuu PHA:sta poiketen vain sille suotuisassa ympäristössä, mikä tulee ottaa huomioon sen orgaanisessa kierrätyksessä. Ympäristön lämpötila ja kosteus tulee olla korkeita, sekä sopivat mikrobit tarvitaan hajoamiseen. PLA biohajoaa täysin hiilidioksidiksi ja vedeksi teollisen mittakaavan kompostorissa 50–60 °C:ssa 90 päivässä, mutta maaperässä tai merivedessä hajoaminen ei ole riittävän nopeaa. Maaperässä PLA:ta hajottavia mikrobeja on vain 0–0,4 % kaikista maan mikrobeista, kun taas PHA:ta hajottavien mikrobien vastaava osuus maaperässä on 0,2–11,4 %. Merivedessä biohajoavuuden ero näiden välillä on vielä selkeämpi PLA:n hajotessa vuoden aikana vain 30 % ja PHA:n 80 %. (Lamberti ym., 2020)

5 HAASTEET

Ei ole aina niin yksiselitteistä ajatella, että biomuovit ovat ympäristöystävällinen valinta ja petrokemian tavanomaiset muovit ympäristölle haitallisempia. Myös biomuovit vaikuttavat ympäristöön valmistuksen, käytön ja elinkaaren loppuvaiheen aikana. (Phadke & Rawtani, 2023) Esimerkiksi useiden tutkimusten mukaan bio-PET on fossiiliseen PET:in verrattuna huomattavasti ympäristöä happamoittavampi ja ympäristölle myrkyllisempi, sekä se aiheuttaa enemmän pienhiukkaspäästöjä sen koko elinkaaren aikana. (Walker & Rothman, 2020)

Biomuovien valmistus vaatii usein haitallisia kemikaaleja, jotta saadaan orgaaninen materiaali muutettua muoviksi. Esimerkiksi bio-PET:n valmistus vaatii fossiiliseen PET:in verrattuna lisäprosesseja, joihin tarvitaan kemikaaleja. Fossiilinen PET valmistetaan fossiilisten polttoaineiden kemiallisesta krakkauksesta peräisin olevista etyleenistä ja p-ksyleenistä. Bio-PET puolestaan valmistetaan fermentoimalla sokeria ja tuottamalla p-ksyleeniä biomassasta pyrolyysillä. Fermentaatiosta saadaan etanolia, joka tulee edelleen dehydratata etyleeniksi. Fossiilinen PET on toisaalta sidoksissa fossiilisten polttoaineiden valmistuksen sivutuotteisiin, joiden käytöstä tulisi myös pyrkiä siirtymään pois. (Walker & Rothman, 2020)

Biomuovien tuotannon lisääntyessä lisääntyvät myös maankäytön haasteet. Kasvit, joista biomuovit valmistetaan, vaativat kasvaakseen lisää maatalousmaata, mikä lisää kilpailua maasta elintarviketeollisuuden kanssa. Tämä kasvattaa elintarvikekustannuksia, mikä vaikuttaa negatiivisesti taloudellisesti heikommassa asemassa oleviin. Lisääntynyt maatalous tarkoittaa lannoitteiden käytön lisääntymistä, joka rehevöittää vesistöjä. Biomuoveilla onkin arvioitu olevan enemmän rehevöittäviä vaikutuksia kuin fossiilisilla muoveilla. Myös ympäristölle haitallisia torjunta-aineita voidaan joutua käyttämään entistä enemmän. (Phadke & Rawtani, 2023)

Kuten jo työn alussa mainittiin käsiteltäessä biomuoveja materiaalina, biomuoveja on voitu väittää biohajoaviksi, vaikkeivat ne todellisuudessa sitä ole. On myös osoitettu, että biohajoavat muovit, kuten maissitärkkelyspohjaiset biomuovit, hidastavat maaperässä kasvien kasvua sekä vähentävät niiden lehtivihreää ja luontaisia antioksidantteja. Biohajoaviksi väitettyjen biomuovien vaikutusta ympäristöön tulisi siis tutkia enemmän,

ja kehitettyjen muovien biohajoavuustutkimukset, sekä myrkyllisyystutkimukset tulee suorittaa standadritestimenetelmien mukaisesti. (Phadke & Rawtani, 2023)

Biomuovien kierrätys voisi olla ratkaisu niiden tuotannosta aiheutuvan ympäristökuormituksen vähentämiseksi. Kuitenkin merkittävänä hidastavana tekijänä biomuovien kierrätykselle voidaan pitää biomuovien pientä määrää kierrossa suhteessa fossiilisiin muoveihin, sillä vuonna 2017 biomuovien osuus oli muovin kokonaistuotannosta alle 1 % ja se on edelleen hyvin pieni. (Niaounakis, 2019) Kuten kappaleessa 4 mainittiin, tällä hetkellä Suomessa vain noin kolmasosa kuluttajien lajittelemista muovipakkauksista kierrätetään, joten suurta osaa petrokemiallisesta muovistakaan ei kierrätetä. Tästä on nykyisellä kehitystahdilla melko pitkä matka siihen, että biomuovit lajiteltaisiin virrasta erikseen kierrätettäväksi.

Biomuovit tuovat muovipakkausjätevirtaan lisää uusia muovityyppejä, mikä lisää lajittelun merkitystä. Suomessa potentiaalisena kilpailutekijänä muovin kierrätyksessä voidaan kuitenkin pitää muovijätteen lajitteluun liittyvää jo olemassa olevaa teknologiaa, jota voitaisiin hyödyntää. On ensiarvoisen tärkeää, että kierrätykseen päätyvät muovivolyymit saadaan kasvamaan. Suomen työ- ja elinkeinoministeriön vuonna 2018 julkaisema muovitiekartta linjaa tätä tukevaksi yhdeksi toimenpiteeksi pakkausmuovin talteenoton ja keräyspaikkojen lisäämisen. Toinen tähän sisältyvä toimenpide on myös erilliskeräyksen vaatimusten uudistaminen ja keräyksen tehostaminen tuottajien, kuntien, jätehuoltoyritysten ja muiden toimijoiden yhteistyönä. Muita ohjauskeinoja kierrätyksen edistämiseksi ovat esimerkiksi velvoitteet käyttää muovituotteiden valmistuksessa tietty osuus kierrätettyä raaka-ainetta, sekä tuotteiden hinnoitteluun vaikuttavat pantit, maksut ja verot. (Solveig Roschier ym., 2019)

Tulevaisuudessa voidaan olettaa, että merkittävä osa nyt Suomessa sekajätteen mukana polttoon menevästä 220 000 tonnista muovijätettä päätyy kierrätykseen erilliskeräyksen parantuessa. Osa tästä ei laadultaan, puhtaudeltaan tai muilta ominaisuuksiltaan sovellu mekaaniseen kierrätykseen, joten sen rinnalle tarvitaan myös kemiallista kierrätystä. Myös erilliskerätystä polttoon päätyvästä pakkausmuovijätteestä löytyy jakeita, jotka olisivat soveltuvia kemiallisen kierrätyksen prosesseihin. Poltolle voitaisiin asettaa myös kieltoja, mikä pakottaisi kehittämään mekaaniseen kierrätykseen kelpaamattomille muoveille soveltuvia kemiallisen kierrätyksen prosesseja, jotka voisivat soveltua myös biomuoveille. (Solveig Roschier ym., 2019)

Suomen työ- ja elinkeinoministeriön vuoden 2019 julkaisun mukaan haasteiksi muovin kemiallisen kierrätyksen markkinoiden syntymisessä Suomeen nousevat kemiallisen kierrätyksen markkinoiden kansainvälisyys, standardin puuttuminen kemiallisesti kierrätetystä muovista ja Euroopan yhtenäisen lainsäädännön puuttuminen. Koska markkinat ovat kansainvälisiä, Suomen on oltava osa eurooppalaisia arvoketjuja. Niihin mukaan pääsemiseksi tarvitaan lisää tutkimusta, kehitystä ja demonstroitua kotimaassa, jotta osaaminen saadaan riittävälle tasolle. Standardi kemiallisesti kierrätetyille muovituotteille loisi markkinan, kun se edistäisi kemiallisesti kierrätetyn muovin markkinoimista tuotteiden raaka-aineeksi. Markkinoiden syntymisen kannalta on tärkeää, että Euroopassa on yhtenäinen lainsäädäntö, joka mahdollistaa muovijätteen ja välituotteen joustavan liikkuvuuden, tehokkaan paikallisen keräyksen ja lajittelun sekä tällöin myös riittävän muovijätteen saatavuuden. (Solveig Roschier ym., 2019)

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

Biomuovit voivat olla joko biopohjaisia tai biohajoavia tai molempia. Biopohjaisia biomuoveja on olemassa suoraan biomassasta saatavia ja mikro-organismeista johdettavia. Suoraan biomassasta saatavista biomuoveista esiteltiin tärkkelys-, selluloosa- ja proteiinipohjaiset biomuovit, sekä mainittiin myös biopolymeerejä olevan todellisuudessa paljon enemmänkin. Mikro-organismeista johdettavista biomuoveista perehdyttiin PHA- ja PLA-pohjaisiin muoveihin.

Yhteisenä ominaisuutena biomuoveille voidaan pitää niiden heikompi mekaanisia ominaisuuksia suhteessa petrokemiallisiin muoveihin. Tämän takia biomuoveihin tulee usein sekoittaa joukkoon petrokemiallisia muoveja, jolloin voidaan edelleen puhua biomuovista, mutta se ei ole kuitenkaan enää täysin biopohjaista. Muun muassa tästä syystä petrokemialliset muovit tulevat varmasti hallitsemaan markkinoita vielä pitkään, eikä niitä voida kokonaan korvata biomuoveilla. Niistä aiheutuvan ympäristökuormituksen vuoksi on kuitenkin tärkeää tuoda rinnalle myös muita vähemmän ympäristöä kuormittavia materiaaleja, kuten biomuoveja.

Biomuovimarkkinoiden kasvu vaatii lisää investointeja biomuovien tuotantoon ja kierrätykseen. Myös päätöksenteon tulisi ohjata kohti biomuovien käyttöä esimerkiksi verotuksen kautta, jolloin biomuovien hintaa saataisiin alemmaksi suhteessa petrokemiallisiin muoveihin. Myös kuluttajien valinnoilla on merkitystä markkinoiden ohjaamisessa biopohjaisempaan suuntaan, sillä valitsemalla biomuovituotteen petrokemiallisen sijaan, tulee tukeneeksi samalla siirtymää kohti biomuovien käyttöä. Markkinoiden kasvu kasvattaisi kierrossa olevaa biomuovivolyymiä, joka tekisi biomuovien kierrätyksestä kannattavampaa, mikä ennestään kasvattaisi biomuovimarkkinoita. Volyymien kasvattaminen on yksi merkittävimmistä biomuovien kierrätyksen haasteista, ja tässä muovijätteen lajittelu on myös ensiarvoisen tärkeää.

Biomuovien ympäristökuormituksen arvioinnissa tulee tarkastella koko elinkaarta raaka-aineista kierron loppuun saakka. Tämä nähdään useista tutkimuksista, joita biomuovien ympäristökuormituksesta on tehty, sillä joillain osa-alueilla biomuovit voivat olla jopa saastuttavampia kuin petrokemialliset muovit. Muovien valtavat markkinat huomioiden vaadittaisiin valtava määrä lisää viljelysmaata biomassan tuotantoon, jos biomuovit korvaisivat kaikki markkinoilla olevat muovit. Tulevaisuudessa biomuovien tuotanto

tulee kuitenkin lisääntymään, joten on tärkeää, että biomuovien ympäristövaikutuksia osataan arvioida tarpeeksi kattavasti. Tulee myös panostaa standarditestimenetelmien mukaiseen biohajoavuustutkimukseen.

Kierrätyksen tehostaminen on avainasemassa raaka-aineiden riittävyyden takaamiseksi, mutta tällä hetkellä valtaosan muoviteollisuudesta muodostavien petrokemiallistenkin muovien kierrätys on hyvin puutteellista. Biomuovit tuovat virtaan jo ennestään suuren muovityyppien määrän lisäksi lisää muovityyppejä, jotka vaativat lisää erottelua ja erilaista käsittelyä. Nykyisellä Suomen muovipakkausten kierrätysteknologialla biomuovit ovat kaikki ei-haluttua materiaalia kierrätykseen, joten käytännössä niiden lajittelusta on vain haittaa. Biomuovit ovat epäpuhtauksia prosessissa ja voivat olla osasyynä esimerkiksi tukoksissa, joita voi syntyä, kun prosessiin syötetään liikaa materiaalia. Kuluttajan on siis tällä hetkellä parempi lajitella biomuovi sekajätteeseen tai biojätteeseen, jos se on täysin biohajoavaa. Kuitenkin tulevaisuuden biomuovien kierrätyksen varalle tulee pohtia kannattaisiko yleinen ohjeistus kuitenkin pitää sellaisena, että muovi kuin muovi kannattaa lajitella, jotta kuluttajat lajittelevat kaikki muovityypit eri muovityyppien kierrätyksen yleistyessä.

Alueilla, joilla muovien kierrätys on vielä hankalaa, biohajoava muovi voisi alentaa merkittävästi muovien ympäristöhaittaa, kun se voitaisiin kierrättää niin sanotun orgaanisen kierrätyksen kautta. Syrjäisillä alueilla, joilla teollisen mittakaavan valvottu orgaaninen kierrätys ei ole mahdollista, on tärkeää, että biomuovi ei aiheuta hajotessaan lainkaan haittaa maaperälle ja se voitaisiin tällöin kompostoida esimerkiksi pienen mittakaavan kotikompostorissa.

Bio-etuliitettä käytetään hyvin paljon nykypäivänä tuotteiden markkinoinnissa. Kuluttajat mieltävät bio-etuliitteen automaattisesti ympäristöystävälliseksi, vaikka todellisuudessa näin ei aina ole. Standardi siitä, kuinka suuri osa muovista tulee olla biopohjaista, jotta sitä voidaan kutsua biomuoviksi, puuttuu edelleen. Standardi vähentäisi kuluttajien harhaanjohtamista, ja estäisi myös mahdollisten biomuovien verohelpotusten väärinkäyttöä. Myös tietoisuuden lisääminen tuotteen koko elinkaaren aikaisesta ympäristökuormituksesta auttaisi tekemään oikeasti kestävämpiä kulutusvalintoja.

Tärkkelyspohjaiset biomuovit koostuvat glukoosiyksiköistä, ja tärkkelyspitoisia kasveja ovat esimerkiksi maissi ja peruna. Näistä voidaan valmistaa tärkkelystä, josta voidaan

valmistaa edelleen biomuovia ekstruusiolla. Selluloosapohjaiset biomuovit koostuvat myös glukoosiyksiköistä, mutta ovat rakenteeltaan usein jäykempiä molekyylien välisten sidosten vuoksi. Selluloosaa on biopohjaisista raaka-aineista eniten saatavilla ja sitä saadaan esimerkiksi puujätteestä. PHA- ja PLA-pohjaiset biomuovit luetaan alifaattisiksi polyestereiksi, mutta niiden tuotanto ja ominaisuudet poikkeavat toisistaan merkittävästi.

Työssä käsiteltiin biomuoveista tärkkelyspohjaisten, selluloosapohjaisten, sekä PHA- ja PLA-pohjaisten polymeerien tuotantoa ja kierrätystä. Alussa haluttiin kuitenkin tehdä katsaus biomuoveihin materiaalina yleisesti. Biomuoveja on keskenään hyvin paljon erilaisia, sillä biomassassa on niin monimuotoista. Näiden ominaisuudet ja ympäristökuormitukset voivat poiketa merkittävästi toisistaan, joten on hyvä tietää, että biomuovi sanana ei tarkoita vain yhtä materiaalia, vaan joukkoa keskenään hyvin erilaisia materiaaleja. Sanalta puuttuu myös tarkka määrittely, joten joidenkin määritelmien mukaan biomuovi ei tarvitse välttämättä olla edes biomassasta peräisin. Biomuoveja voidaan tuottaa myös samasta raaka-aineesta useammalla eri menetelmällä. Aineksia biomuovimarkkinoiden kasvulle siis löytyy, ja biomuoveilla on korkea potentiaali nousta merkittäväksi pakkausmateriaaliksi, enää täytyisi vain tarttua toimeen.

LÄHDELUETTELO

Delidovich, Irina, Hausoul, Peter J C, Deng, Li, Pfützenreuter, Rebecca, Rose, Marcus & Palkovits, Regina, 2016. Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production. [verkkodokumentti] Chemical Reviews. American Chemical Society, 116(3), 1540–1599. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00354>.

European Commission: Directorate-General for Environment, 2024. Biobased, biodegradable and compostable plastics. [verkkodokumentti] Saatavissa: https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en [viitattu 25.1.2024].

European Parliament and Council Directive 94/62/EC, 1994. European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste. [verkkodokumentti] Official Journal L 365 , 31/12/1994 P. 0010 - 0023. 1994. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:31994L0062>.

Fortum, 2024. Muovien kierrätys. [verkkodokumentti] Saatavissa: <https://www.fortum.fi/yrityksille-ja-yhteisolle/kierratys-ja-jatepalvelut/muovien-kierratys> [viitattu 24.2.2024].

Fredi, Giulia & Dorigato, Andrea, 2021. Recycling of bioplastic waste: A review. [verkkodokumentti] Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 4(3), 159–177. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.006>.

Gadhve, Ravindra V., Das, Abhijit, Mahanwar, Prakash A. & Gadekar, Pradeep T., 2018. Starch Based Bio-Plastics: The Future of Sustainable Packaging. [verkkodokumentti] Open Journal of Polymer Chemistry. 08(02), 21–33. Saatavissa: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=84926>.

Greene, Joseph P, 2014. Sustainable plastics : environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics. [kirja] Hoboken, NJ: Wiley, 319 s. ISBN 978-1-118-10481-1

Jiang, Long & Zhang, Jinwen, 2013. 6 - Biodegradable Polymers and Polymer Blends. [verkkodokumentti] Ebnesajjad, Sina (toim.), Handbook of Biopolymers and

Biodegradable Plastics. Boston: William Andrew Publishing, 109–128. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00006-9>.

Kamppuri, Taina, Pitkänen, Marja, Heikkilä, Pirjo, Saarimäki, Eetta, Cura, Kirsti, Zitting, Jaakko, Knuutila, Henna, Mäkiö, Inka, 2019. Tekstiilimateriaalien soveltuvuus kierrätykseen. [verkkodokumentti] Saatavissa: https://cris.vtt.fi/ws/portalfiles/portal/24225719/VTT_R_00091_19.pdf.

Lamberti, Fabio M, Román-Ramírez, Luis A & Wood, Joseph, 2020. Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits. [verkkodokumentti] Journal of Polymers and the Environment. 28(10), 2551–2571. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8>.

Meereboer, K.W., Misra, M. & Mohanty, A.K., 2020. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. [verkkodokumentti] Green Chemistry. 22(17), 5519–5558. Saatavissa: <https://doi.org/10.1039/D0GC01647K>.

Mohammadi Nafchi, Abdorreza, Moradpour, Mahdiyeh, Saeidi, Maliheh & Alias, Abd Karim, 2013. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. [verkkodokumentti] Starch - Stärke. 65(1–2), 61–72. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/star.201200201>.

Nandakumar, Ardra, Chuah, Jo-Ann & Sudesh, Kumar, 2021. Bioplastics: A boon or bane? [verkkodokumentti] Renewable and Sustainable Energy Reviews. 147, 111237. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111237>.

Niaounakis, Michael, 2015. Chapter 1 - Introduction. [verkkodokumentti] Niaounakis, Michael (toim.), Biopolymers: Processing and Products. Oxford: William Andrew Publishing, 1–77. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26698-7.00001-5>.

Niaounakis, Michael, 2019. Recycling of biopolymers – The patent perspective. [verkkodokumentti] European Polymer Journal. 114, 464–475. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.02.027>.

Phadke, Gargi & Rawtani, Deepak, 2023. Bioplastics as polymeric building blocks: Paving the way for greener and cleaner environment. [verkkodokumentti] European Polymer Journal. 199, 112453. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112453>.

Polman, Emma M N, Gruter, Gert-Jan M, Parsons, John R & Tietema, Albert, 2021. Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. [verkkodokumentti] Science of The Total Environment. 753, 141953. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953>.

Samorì, Chiara, Parodi, Adriano, Tagliavini, Emilio & Galletti, Paola, 2021. Recycling of post-use starch-based plastic bags through pyrolysis to produce sulfonated catalysts and chemicals. [verkkodokumentti] Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 155, 105030. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105030>.

Solveig Roschier, Jenni Mikkola, Ulla Värre, Mari Saario & Gaia Consulting Oy, 2019. Muovijätteen kemialliset hyödyntämiskäytännöt ja -markkinat kiertotaloudessa. [verkkodokumentti] Helsinki. Saatavissa: https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161993/TEM_2019_64.pdf.

Sumi Oy, 2023. Suomalaisten muovipakkausten kemiallinen kierrätys alkaa ensimmäistä kertaa teollisessa mittakaavassa – kyseessä urauurtava kotimainen ratkaisu. [verkkodokumentti] Saatavissa: <https://sumi.fi/2023/10/04/suomalaisten-muovipakkausten-kemiallinen-kierratys-alkaa-ensimmaista-kertaa-teollisessa-mittakaavassa-kyseessa-urauurtava-kotimainen-ratkaisu/> [viitattu 15.3.2024].

Suomen Ympäristökeskus (Syke), 2024. Muovin kiertotaloudessa tavoitellaan läpimurtoa. [verkkodokumentti] Saatavissa: <https://www.ymparisto.fi/fi/ympariston-tila/kiertotalous/muovi> [viitattu 24.2.2024].

Tavanaie, Mohammad Ali & Ghahari, Amir Hossein, 2021. A study on melt recycling of bio-based polypropylene/thermoplastic starch compound. [verkkodokumentti] Journal of Applied Polymer Science. 138(43). Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/app.51282>.

Walker, S & Rothman, R, 2020. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. [verkkodokumentti] *Journal of Cleaner Production*. 261, 121158. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121158>.

Walki Group Oy, 2024. Biojätepusit - Bioska. [verkkodokumentti] Saatavissa: <https://bioska.fi/tuotteet/biojatepusit/> [viitattu 5.2.2024].

WasteWise Group Oy, 2024. Teknologia. [verkkodokumentti] Saatavissa: <https://www.wastewise.fi/teknologia/> [viitattu 19.3.2024].

Yaradoddi, Jayachandra S, Banapurmath, Nagaraj R, Ganachari, Sharanabasava V, Soudagar, Manzoore Elahi M, Sajjan, Ashok M, Kamat, Shrinidhi, Mujtaba, M A, Shettar, Ashok S, Anqi, Ali E, Safaei, Mohammad Reza, Elfasakhany, Ashraf, Haque Siddiqui, Md Irfanul & Ali, Masood Ashraf, 2022. Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications. [verkkodokumentti] *Journal of Materials Research and Technology*. 17, 3186–3197. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.016>.

Zhang, Shikai, Fu, Quanbin, Li, Houshen, Wu, Peng, I. N. Waterhouse, Geoffrey, Li, Yijing & Ai, Shiyun, 2023. A pectocellulosic bioplastic from fruit processing waste: robust, biodegradable, and recyclable. [verkkodokumentti] *Chemical Engineering Journal*. 463, 142452. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142452>.