

Tekniikan kandidaatintyö

Selluloosamembraanien kehittäminen ja testaus

Lappeenranta 2016

Jutta Liimatainen

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Jutta Liimatainen

SELLULOOSAMEMBRAANIEEN KEHITTÄMINEN JA TESTAUS

Kandidaatintyö

Työn tarkastaja ja ohjaaja: TkT Arto Pihjalämäki

Pvm: 11.04.2016

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Jutta Liimatainen

Selluloosamembraanien kehittäminen ja testaus

Kandidaatintyö
Kevät 2016

37 sivua, 12 kuvaa, 3 taulukkoa, 3 liitettä

Työn tarkastaja ja ohjaaja: TkT Arto Pihlajamäki

Hakusanat: Ultrasuodatus, faasi-inversiotekniikka, ioninen neste, hydrofiilisyyys, bentoniitti, kitosaani

Tämän työn tavoitteena oli selvittää, kuinka selluloosan lisääminen vaikuttaa polysulfonirunkoisiin membraaneihin. Lisäksi työssä selvitettiin selluloosamembraanien modifiointia kitosaanilla ja bentoniitilla.

Työssä muodostettiin membraanit faasi-inversiotekniikalla. Selluloosamembraanien valmistuksessa jauhettu selluloosa liuotettiin ioniseen nesteeseen. Sekä polysulfonista että selluloosasta valmistetuille membraaneille määritettiin puhdasvesivuot ja retentiot. Retention määrittämiseen käytettiin malliaineena dekstraanin vesiliuosta. Lisäksi määriteltiin polysulfonipohjaisten membraanien hydrofiilisyyttä tutkimalla membraanien pintojen ja vesipisaroiden välisiä kontaktikulmia.

Polysulfonimembraaneihin lisätyn selluloosan havaittiin pienentävän puhdasvesivuota ja kasvattavan hydrofiilisyyttä mitä enemmän selluloosaa oli membraanimatriisissa. Kaikkien selluloosalla modifioitujen membraanien retentiot olivat suurempia kuin modifioimattoman polysulfonimembraanin.

Kitosaanilla modifioitujen selluloosamembraanien valmistus ei onnistunut johtuen luultavasti kitosaanin liian suuresta partikkelikoosta. Bentoniitilla modifioitujen membraanien vuot olivat merkittävästi suuremmat sekä niiden retentiot pienemmät verrattuna modifioimattomaan selluloosamembraaniin. Tämä johtui luultavasti siitä, että bentoniitin lisääminen aiheutti membraanirakenteeseen reikiä.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Engineering Science
Degree Programme in Chemical Engineering

Jutta Liimatainen

Development and testing of cellulose membranes

Bachelor's thesis
Spring 2016

37 pages, 12 figures, 3 tables, 3 appendices

Examiner and instructor: D.Sc. Arto Pihlajamäki

Keywords: Ultrafiltration, phase inversion method, hydrophilicity, ionic liquid, bentonite, chitosan

The aim of this work was to research how the addition of cellulose affects polysulfone membranes. Also the modification of cellulose membranes with chitosan and bentonite was studied.

Membranes were prepared using phase inversion method. Cellulose used in preparation of membranes was dissolved in ionic liquid. Both pure water flux (PFW) and rejection was determined for polysulfone and cellulose based membranes. Dextran solution was used for determination of rejection. The hydrophilicity of polysulfone membranes was quantified by studying the contact angle between membranes and water droplets.

The addition of cellulose was observed to reduce PFW. The hydrophilicity of membranes was observed to increase with higher cellulose amounts. The rejection increased for all membranes with added cellulose when compared with pure polysulfone membrane.

The modification of cellulose membranes with chitosan didn't yield any improvements. It was thought to be because of particle size of chitosan. The PFW of bentonite modified cellulose membranes was significantly higher when compared with the PFW of pure cellulose membrane. The rejection was observed to be lower. These might have been caused by the addition of bentonite creating holes in membrane matrix.

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO	5
LYHENTEET	5
KIRJALLISUUS OSA.....	6
1 JOHDANTO.....	6
2 ULTRASUODATUS	8
3 MEMBRAANIEN VALMISTUS FAASI-INVERSIOTEKNIKALLA.....	9
4 SELLULOOSA MEMBRAANIMATERIAALINA	13
4.1 IONISET NESTEET	14
4.2 HYDROFIILISYYS JA HYDROFOBISUUS.....	15
4.3 MEMBRAANIN MODIFIOIMINEN	16
KOKEELLINEN OSIO	17
5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	17
5.1 KÄYTETYT MATERIAALIT	17
5.1.1 SELLULOOSA.....	17
5.1.2 1-ETYYLI-3-METYYLI-IMIDATSOLIUM ASETAATTI.....	18
5.1.3 POLYSULFONI	18
5.1.4 KITOSAANI.....	19
5.1.5 BENTONIITTI	19
5.2 MEMBRAANIEN VALMISTUS.....	20
5.3 MEMBRAANIEN KARAKTERISOINTI	21
5.4 KÄYTETYT YHTÄLÖT.....	23
6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	24
6.1 PSU-MEMBRAANIEN MODIFIOINTI SELLULOOSALLA	24
6.2 SELLULOOSAMEMBRAANIEN MODIFIOINTI KITOSAANILLA	27
6.3 SELLULOOSAMEMBRAANIEN MODIFIOINTI BENTONIITILLA	29
6.4 VIRHELÄHTEET.....	32
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	33
LÄHDELUETTELO	35
LIITTEET	38

SYMBOLILUETTELO

A	membraanin ala, m^2
C_F	Syötön konsentraatio, mol/L
C_P	Permeaatin konsentraatio, mol/L
m_w	membraanin läpäisseen veden massa, kg
PWF	Puhdasvesivuo, $L/m^2 h$
R	Retentio, %
Δt	kulunut aika, h
ρ	veden tiheys, kg/m^3

LYHENTEET

[bmim]Cl	1-butyyl-3-metyyli-imidatsolium kloridi
[bmim]HCO ₃	1-butyyl-3-metyyli-imidatsolium vetykarbonaatti
[bmim]HSO ₄	1-butyyl-3-metyyli-imidatsolium vetysulfaatti
CA	Selluloosa-asettaatti
CN	Nitroselluloosa
[emim][OAc]	1-etyyli-3-metyyli-imidatsolium asetaatti
GO	Grafeeni-oksidi
OMMt	Orgaanisesti muunneltu montmorilloniitti
PEG	Polyetyleeniglykoli
PES	Polyeetterisulfoni
PSU	Polysulfoni
PVC	Polyvinyylikloridi
PWF	Puhdasvesivuo (Pure Water Flux)
RTIL	Huoneen lämpötilan ioninen neste (Room Temperature Ionic Liquid)

KIRJALLISUUS OSA

1 JOHDANTO

Teollisuudessa on kasvava kiinnostus prosessien tehostamiseksi ja ympäristön kuormituksen vähentämiseksi. Tällä hetkellä suurimpia uhkakuvia ympäristön kannalta ovat ilmastonmuutos, vesistöjen rehevöityminen, luonnonvarojen väheneminen sekä jätteiden määrän kasvaminen (Energiateollisuus, 2016). Teollisuudessa kestävästä kehitystä tukevia ratkaisuja voidaan tehdä muun muassa jätevesien puhdistuksessa, tuotantomenetelmien kehittämisessä, raaka-aineiden valinnassa ja kulutuksessa sekä tuotteiden uusiokäytössä.

Tehostamalla teollisuuslaitosten jäteveden puhdistusta voidaan vähentää vesistön kuormitusta (Ymparisto.fi, 2013). Membraanisudatus on yksi tapa jäteveden käsittelyyn. Ultrasuodatuksen avulla voidaan esimerkiksi selkeyttää jätevesi makromolekyyleistä ja puhdistaa öljyisiä teollisuusvesiä. Ultrasuodatuksella on myös paljon käyttökohteita elintarviketuotannossa, etenkin meijeriteollisuudessa. (Cheryan, 1986) Kuitenkin meijeriteollisuudessa käytettyjen ultrasuodatusemembraanien ongelmina ovat usein niiden hydrofobisuus, mikä johtaa membraanien likaantumiseen, tukkeutumiseen ja vuon pienenemiseen (Metsämuuronen, 2003).

Perinteisesti membraanit on valmistettu ympäristöä saastuttavista petrokemian raaka-aineista. Membraanitekniikassa onkin ollut laaja mielenkiinto uusiutuvista materiaaleista, kuten selluloosasta, valmistettuja membraaneja kohtaan. Materiaalina selluloosa on laajasti saatavissa, ympäristöystävällinen ja kustannuksiltaan edullinen (Alén, 2009). Lisäksi siitä valmistetut membraanit ovat helppo puhdistaa ja niiden tukkeutuminen on vähäisempää, sillä ne ovat hydrofiilisiä eli vettä itseensä sitovia (Metsämuuronen, 2003). Tämän vuoksi selluloosamembraaneilla voitaisiin vastata esimerkiksi meijeriteollisuuden kohtaamiin haasteisiin.

Selluloosa sisältää runsaiden vetysidoksien vuoksi kiteisiä alueita, jotka eivät liukene tavallisiin orgaanisiin liuottimiin (Wikberg & Maunu, 2003). Selluloosaa voidaan liuottaa esimerkiksi emäksisillä metallihydroksidikomplekseilla, jotka kuitenkin ovat ympäristöä saastuttavia (Alén, 2009). Erinomaisina selluloosan liuottajina ovatkin herättäneet kiinnostusta useat ioniset nesteet, joiden hyviin ominaisuuksiin liuotinkykynsä lisäksi lukeutuvat niiden myrkyttömyys ja kierrätettävyys (Freemantle, 2010).

Selluloosamembraanien ominaisuuksia voidaan modifioida sekoittamalla membraanimateriaalin joukkoon erilaisia yhdisteitä. Tutkimuksissa selluloosamembraania on modifioitu esimerkiksi titaanioksidinanopartikkeleilla, jotka vuon kasvattamisen lisäksi tuovat membraanille liikaahylkivän ominaisuuden (Nevstrueva et al., 2015). Selluloosan johdannaisista, regeneroidusta selluloosasta ja selluloosa-asetaatista, valmistettujen membraanien modifioimista on tutkittu laajasti. Tutkimuksissa on selvitetty esimerkiksi SiO₂-nanopartikkeleiden vaikutusta triatsiinien (torjunta-aineiden) poistoon vesiliuoksista (Rakhshan & Pakizeh, 2016). Lisäksi on tutkittu kitosaanin vaikutusta membraanin permeaattivuohon, suolaretentioon ja antibakteerisiin ominaisuuksiin (Waheed et al., 2014) sekä membraanimatriisiin lisätyn orgaanisesti muunnellun montmorilloniitin vaikutusta juomavedenpuhdistuksessa (Dehkordi et al., 2015).

Tämän työn tavoitteena oli selvittää, miten selluloosan lisääminen vaikuttaa polysulfonipohjaisiin ultrasuodatusmembraaneihin. Lisäksi selvitettiin selluloosamembraanien modifiointia kitosaanilla sekä montmorilloniitista koostuvalla bentoniitilla. Membraanit muodostettiin faasi-inversiotekniikalla. Selluloosamembraanien valmistuksessa jauhetun selluloosan liuottamiseen käytettiin ionista nestettä. Valmistetuista polysulfoni- ja selluloosapohjaisista membraaneista mitattiin niiden vuota sekä pidätyskykyä, joiden avulla membraaneja vertailtiin keskenään. Lisäksi selluloosalla modifioiduista polysulfonimembraaneista määriteltiin niiden hydrofiilisyydet.

2 ULTRASUODATUS

Membraanisuodatus on ohuen kalvon läpi tapahtuva suodatusmenetelmä, jossa syöttöliuoksen partikkelit, makromolekyylit ja kolloidit retentoituvat kalvon pinnalle. Ultrasuodatusmembraanit pidättävät komponentteja, joiden halkaisija on noin 1-100 nm. Tämä vastaa moolimassaa väliltä 1-1000 kDa. Vesi ja pienemmät molekyylit läpäisevät membraanin ja muodostavat sen läpäisseen permeaattiliuoksen. (Mulder, 1996; Lutz, 2015) Retentiolla kuvataan membraanin komponettikohtaista erottumista. Mikäli membraani pidättää kaikki erotettavat komponentit, sen retentio on 100 %. Päästäessään ne läpi sen retentio on 0 %. Jotta osattaisiin estimoida sovellukseen sopiva puhdistuksen tai erotuksen aste, on määritettävä membraanin retentio. (Cheryan, 1986)

Membraanisuodatuksen ajavana voimana voi toimia paine-ero, jolloin liuenneiden komponenttien erottuminen pohjautuu niiden kokoon sekä muotoon. Paine-eron sijasta erotusprosessin ajavina voimina voivat olla konsentraatio tai sähkövirta. (Mulder, 1996)

Ultrasuodatusmembraanit ovat paksuudeltaan n. 150–250 μm ja rakenteeltaan ne ovat huokoisia ja epäsymmetrisiä. Epäsymmetrisinä membraaneina niillä on ohut (alle 1 μm) tiivis pintakerros ja paksumpi huokoinen pohjakerros. Tiivis pintakerros antaa membraaneille sen suodatus- ja erotusominaisuudet, jonka vuoksi membraanien karakterisointi sisältää pintakerroksen tutkimista. Huokosten kokojakauma on 1-50 nm. (Mulder, 1996)

Ultrasuodatusmembraaneja voidaan valmistaa useista materiaaleista. Pääsääntöisesti niiden rakenteena käytetään erilaisia polymeerejä, kuten polyeetterisulfonia (PES), polysulfonia (PSU), polyvinyylikloridia (PVC), selluloosa-asetaattia (CA) ja nitroselluloosaa (CN). Komposiittimembraaneissa huokoiseen runkoon lisätään ohut päällyskerros, jonka tarkoituksena on parantaa membraanin erotuskykyä. (Cheryan, 1986) Mitä ohuempi pintakerros on, sitä pienemmän vastuksen se aiheuttaa membraanissa. Ohut pintakerros ei kuitenkaan kestä mekaanista rasitusta, minkä vuoksi sen alla käytetäänkin muita kerroksia. (Mulder, 1996)

Epäorgaanisista materiaaleista voidaan valmistaa mineraalisia ja keraamisia membraaneja. Tällaisia ovat esimerkiksi lasista, alumiinioksidista ja hopeasta valmistetut membraanit. Mineraaliset ja keraamiset membraanit kestävät hyvin mekaanisen ja kemiallisen rasituksen sekä laajan pH:n ja lämpötilan vaihteluvälin. (Cheryan, 1986)

Ultrasuodatusmembraanien monipuoliset materiaalivaihtoehdot ja niiden asymmetrinen rakenne tekee niistä käyttökelpoisia useisiin prosesseihin. Ultrasuodatuksen käyttökohteita ovat sovellukset, joissa liuoksia voidaan puhdistaa makromolekyyleista ja kolloidisista suspensioista. Meijeriteollisuudessa ultrasuodatusta hyödynnetään juustojen valmistuksessa, kun heraproteiinit konsentroidaan ja laktoosi, mineraalit sekä vitamiinit erotetaan. Lisäksi juuston valmistuksessa käytettävä maito voidaan esikonsentroida, jolloin saadaan runsasproteiinista retentaattia. Ultrasuodatuksen avulla voidaan myös standardisoida maidon proteiinipitoisuus. (Cheryan, 1986)

Teollisuudessa öljyiset jätevedet, etenkin öljy-vesi –emulsiot, vaativat korkeatasoista puhdistusta ennen niiden laskemista viemäriverkostoon. Ultrasuodatuksella voidaan erottaa emulgoitunut öljy ja vesi toisistaan. Vesifaasi voidaan yleensä ilman jälkikäsitteilyä vapauttaa viemäriin ja öljyfaasi polttaa. Ultrasuodatuksen avulla voidaan myös poistaa liuenneita orgaanisia komponentteja, pienhiukkasia, bakteereja ja pyrogeenejä. (Cheryan, 1986)

Elintarviketeollisuudessa meijeriteollisuuden lisäksi ultrasuodatusmembraaneilla selkeytetään ja konsentroidaan mehuja sekä alkoholijuomia. Niitä voidaan myös soveltaa tekstiili- ja paperiteollisuudessa. (Cheryan, 1986) Ultrasuodatusmembraaneja voidaan käyttää biotekniikassa suodattamaan useimpia proteiineja, nanopartikkeleita, nukleiinihappoja, viruksia ja joitakin polymeerejä (Lutz, 2015).

3 MEMBRAANIEN VALMISTUS FAASI-INVERSIOTEKNIIKALLA

Faasi-inversiotekniikka on membraanien valmistusmenetelmistä teollisuudessa eniten käytetty, sillä sen avulla voidaan tuottaa monipuolisesti erirakenteisia membraaneja säätelemällä niiden muodostumista. Tekniikalla voidaan valmistaa sekä huokoisia että huokosettomia membraa-

neita. Faasi-inversiomenetelmän perusperiaatteena on membraanien jakautuminen polymeeriliuosfaasista kahteen nestefaasiin (demixing). Nestefaasista, jossa on korkeampi polymeerikonentraatio, saadaan valmistettua kiinteä membraanimatriisi. (Mulder, 1996)

Membraani voidaan muodostaa kuivafaasimenetelmällä haihduttamalla polymeerin liuottava liuotin inertillä kaasulla. Tällöin polymeeri saadaan saostumaan, kun sen pitoisuus liuoksessa kasvaa liuottimen absorboituessa kaasufaasiin. Yleisin tapa valmistaa membraaneita on kuitenkin saostaa ne polymeerin ja liuottimen seoksesta. Tätä märkäfaasitekniikkaa käsitellään laajemmin seuraavassa luvussa. (Barth et al., 2000; Mulder, 1996)

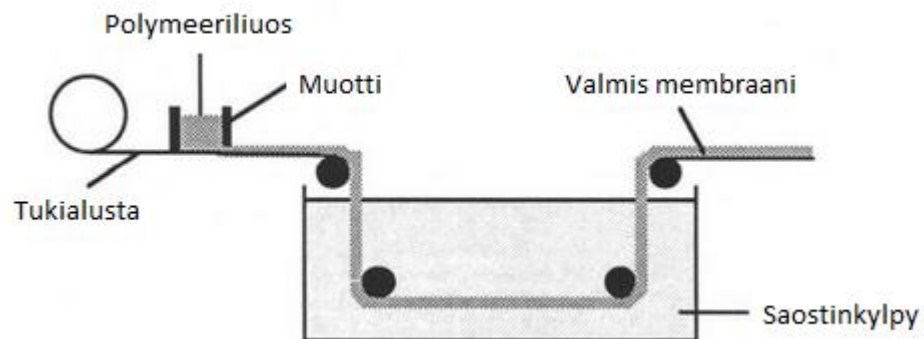
Lämpötilan tai polymeeriseoksen koostumuksen muuttuminen, esimerkiksi kolmannen komponentin lisääminen, voi aiheuttaa sekoittuneen liuoksen erottumisen kahteen nestefaasiin. Termodynaamisesti vakaan liuoksen muuttuessa epästabiiliksi vähemmän polymeeriä sisältävä faasi muokkautuu membraanin huokoisiksi alueiksi. Enemmän polymeeriä sisältävästä faasista sen sijaan syntyy huokosten ympäristö. (Young & Chen, 1995)

3.1 MEMBRAANIEN VALMISTUS SAOSTUSMENETELMÄLLÄ

Saostusmenetelmällä voidaan tehdä membraaneja hyvin monista eri polymeereistä, minkä vuoksi se on käytetyin membraanien valmistustapa. Menetelmässä polymeerin ja sen liuottimen seos valetaan 0,1–0,5 mm paksuiseksi filmiksi alustalle, jonka jälkeen se hyydytetään kiinteäksi membraaniksi saostuskylvyssä. Faasinmuutoksen aiheuttaa polymeerin liuottaneen liuoksen diffuusio saostimeen, jossa liuottimen pitoisuus on matalampi, ja saostimen diffuusio polymeeriseokseen. Valmiin membraanin rakenteeseen, vuohon sekä selektiivisyyteen ja niiden kautta sen käyttötarkoituksiin vaikuttavat muun muassa polymeeriliuoksen koostumus, sen polymeerikonentraatio sekä polymeeriliuoksen ja saostinkylvyn lämpötila. (Young & Chen, 1995; Mulder, 1996)

Saostusmenetelmällä voidaan valmistaa kahdenlaisia membraaneja, sekä tasomaisia että putkimaisia. Tasomaisten membraanien valmistusmenetelmä on esitetty kuvassa 1. Polymeeriliuos levitetään muotin avulla tukialustalle, esimerkiksi lasilevyille tai polyesteristä valmistetulle kuitukankaalle. Tämän jälkeen polymeeriliuos saostetaan saostinkylvyssä. Vesi toimii usein hyvänä saostimena, mutta myös orgaanisia liuottimia voidaan käyttää. Menetelmällä valmistettu-

jen membraanien pinta-alat ovat pieniä, jonka vuoksi ne sopivat hyvin laboratoriotesteihin. Saostusmenetelmä voidaan myös skaalata teollisuusmittakaavaan sopivaksi tekemällä prosessista jatkuvatoiminen. (Mulder, 1996)

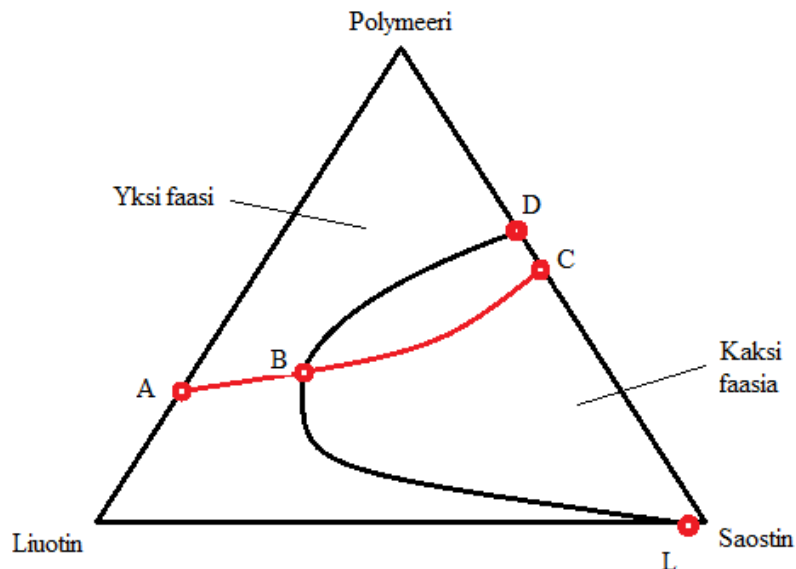


Kuva 1 Membraanien valmistus saostusmenetelmällä (Mulder, 1996)

Putkimaiset onttokuitumembraanit valmistetaan pumpaamalla suutinosassa kuidun sisään liuosta, joka säilyttää sen putkimaisen rakenteen membraanin muodostuessa saostinkylvyssä. Membraaniin sisään pumpattavan liuksen valinta vaikuttaa sen sisäpinnan ominaisuuksiin. Onttokuitumembraanilla voidaan suodattaa suodatettavaa liuosta joko sisäpuolelta ulospäin tai ulkopuolelta sisäänpäin. (Mulder, 1996)

Putkimaisten membraanien hyvinä puolina on, etteivät ne ole alttiita tukoksille. Lisäksi niiden kanavat on helppo puhdistaa käyttäen apuna kumisia puhdistuspalloja. Kuitenkin niiden investointikustannukset alayksikköä kohti ovat korkeampia kuin tasomaisilla membraaneilla. (Bungay et al., 1983)

Membraanin muodostumista voidaan havainnollistaa ternäarisellä faasidiagrammilla, joka on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2 Membraanin muodostumista kuvaava kolmen komponentin faasidiagrammi (Bungay et al., 1983).

Kolmio on jaettu kahteen alueeseen: yhden faasin alueeseen, jossa kaikki faasit voivat sekoittua toisiinsa, ja kaksifaasiaalueeseen. Alkutilanteessa polymeeri on liennut sen liuottavaan nesteseen, jolloin alkupiste sijaitsee kolmiodiagrammin polymeeri-liuotin –kannalla (piste A). Punainen viiva kuvaa seoksen liuotin-polymeeri-saostin –koostumusta. Pisteessä B seoksesta tulee epästabili ja faasit erottuvat. Saavutettuaan pisteen C kaikki liuotin on korvaantunut saostimella. Havaittavissa on kaksi faasia: kiinteä matriisi, jonka koostumus on esitetty pisteessä D, sekä polymeeriä sisältämätön nestefaasi (piste L). (Bungay et al., 1983)

Membraanin muodostumisen termodynaamista tasapainoa voidaan tutkia Gibbsin energian avulla. Polymeeriliuoksen saostuessa membraaniksi sen termodynaaminen tasapaino siirtyy vakaasta epävakaaksi. (Mulder, 1996)

Ternäärinen faasidiagrammi voidaan laajentaa kaksidimensionaaliseksi kuvaamalla seoksen termodynaamista tasapainoa Gibbsin energialla. Tällöin Gibbsin energian muodostama funktio saadaan tietyssä lämpötilassa. Faasien erottuminen voidaan käynnistää polymeeriliuoksen koostumuksen muuttamisen lisäksi muuttamalla liuoksen lämpötilaa. Näin ollen ternääristä faasidiagrammia voidaan kuvata kolmedimensionaalisessa koordinaatistossa, jossa pinnan muodostaa Gibbsin energiaa kuvaava käyrä. (Mulder, 1996)

4 SELLULOOSA MEMBRAANIMATERIAALINA

Selluloosa on helposti saatava luonnosta löytyvä polymeeri, jonka vuosittaisen kasvun arvioidaan olevan 10^{11} tonnia. (Alén, 2009) Selluloosaa on perinteisesti käytetty paperi- ja pakkausmateriaalina, tekstiiliteollisuudessa sekä täyteaineena elintarviketeollisuudessa. Uusia käyttökohteita selluloosalle kehitetään korvaamaan fossiilisia raaka-aineita, esimerkiksi muoviteollisuudessa valmistamalla biomuoveja (Muoviteollisuus ry, 2016).

Pohtiessa selluloosan ympäristöystävällisyyttä on kuitenkin huomioitava selluloosan valkaisun sekä massa- ja paperiteollisuuden aiheuttama vesistön kuormitus. Selluloosan valkaisujätevesi sisältää orgaanisia klooriyhdisteitä sekä massa- ja paperiteollisuuden jätevesi fosfori- ja typpiyhdisteitä, jotka aiheuttavat vesistöjen rehevöitymistä. Jäteveden parantuneella puhdistuksella on kuitenkin saatu haittavaikutuksia selvästi pienennettyä. (Ymparisto.fi, 2013)

Materiaalina selluloosa on suhteellisen edullista riippuen kuitenkin sen halutusta puhtaudesta ja moolimassan suuruudesta (Alén, 2009). Siitä valmistetut membraanit ovat hydrofiilisiä, minkä vuoksi niiden likaantuminen on vähäisempää kuin hydrofobisilla membraaneilla (Metsämuuronen, 2003). Lisäksi selluloosamembraanit on helppo puhdistaa. Selluloosasta valmistettujen membraanien ongelmina voidaan pitää niiden hydrofiilisyydestä aiheutuvaa turpoamista, selluloosan epätasaista jakautumista membraaniin sekä kemiallista yhteensopimattomuutta komposiittimateriaalien kanssa (Kangas, 2012).

Selluloosan molekyyliketjut kiinnittyvät toisiinsa runsailla vetysidoksilla, jotka ovat jakautuneet tasaisesti pitkin polymeeriketjua. Vetysidokset saavat selluloosaketjut pakkautumaan tiiviisti yhteen ja muodostamaan kiteisiä alueita, joissa polymeeriketjut ovat järjestäytyneet säännöllisesti keskenään. (Wikberg & Maunu, 2003) Nämä kiteiset alueet eivät liukene tavallisiin orgaanisiin liuottimiin, vaan tarvitsevat liuetakseen vahvoja vetysidoksiin vaikuttavia liuottimia. Sen sijaan kiteisten alueiden ympärillä olevat vähemmän järjestäytyneet amorfiset alueet liukenevat helpommin.

Selluloosan käyttöön teollisuudessa onkin asettanut haasteita sen tuottaminen käytettävään muotoon ilman myrkyllisiä, ympäristöä rasittavia keinoja. Selluloosapohjaisia membraaneja

voidaan kuitenkin valmistaa ympäristöystävällisesti ja turvallisesti liuottamalla selluloosa ioniseen nesteeseen.

4.1 IONISET NESTEET

Ioniset nesteet, eli suolasulat, luokitellaan nesteiksi, joiden sulamispiste on alle 100 °C. Ionisia nesteitä, jotka esiintyvät huoneenlämpötilassa nestemäisessä olomuodossa, kutsutaan huoneenlämpötilan ionisiksi nesteiksi (RTIL's, room temperature ionic liquids). Suolasulat muodostuvat orgaanisesta kationista ja epäorgaanisesta tai orgaanisesta anionista. Erilaisia mahdollisia kationin ja anionin yhdistelmiä on valtavasti, minkä vuoksi voidaan valmistaa useita miljoonia erilaisia ionisiksi nesteiksi luokiteltavia yhdisteitä. Ionisilla nesteillä on paljon hyviä ominaisuuksia verrattaessa tavallisimpiin orgaanisiin liuottimiin. Ne esiintyvät nestemäisessä olomuodossa laajalla lämpötilavälillä ja niillä on pieni höyrynpaine, jonka vuoksi ne pysyvät haihtumattomina korkeissakin lämpötiloissa. (Freemantle, 2010)

Ionisia nesteitä voidaan pitää ympäristöystävällisinä kemikaaleina. Niiden avulla voidaan korvata teollisuudessa myrkyllisiä, helposti syttyviä nesteitä, jolloin voidaan ehkäistä saasteiden määrää ja taata vaaraton tuotantoprosessi ja turvalliset lopputuotteet. Lisäksi ionisten nesteiden ympäristöystävällisyyttä tukee mahdollisuus kierrättää niitä. (Freemantle, 2010)

Useat tutkimukset osoittavat ionisten nesteiden olevan soveltuvia korvaamaan tavallisimpia orgaanisia liuottimia, kuten bentseeniä. Niiden arvioidaan olevan potentiaalisia useille sovelluskohteille esimerkiksi biokemian, sähkökemian sekä orgaanisen ja epäorgaanisen kemian aloille. (Freemantle, 2010) Ionisia nesteitä käytetään muun muassa biokatalyytteina (Welton, 2004), liuottimina, elektrokemiassa ja metallien uuttoon sekä liuotukseen. Esimerkiksi metallioksidgeja, kuten alumiinioksidia (Al_2O_3), sinkkioksidia (ZnO) ja titaanioksidia (TiO_2) saadaan liuotettua huomattavia määriä happamien ionisten nesteiden 1-butyyl-3-metyyli-imidatsolium vetysulfaatin ($[\text{bmim}]\text{HSO}_4$) ja 1-butyyl-3-metyyli-imidatsolium vetykarbonaatin ($[\text{bmim}]\text{HCO}_3$) avulla. Ioniset nesteet toimivat elektrolyyteinä energiavarastoissa, kuten paristoissa ja kondensaattoreissa. Niitä käytetään myös lämpöä siirtävinä fluideina aurinkoenergian keräimissä. (Mohammad & Inamuddin, 2012) Ionisten nesteiden hinta on suhteellisen korkea, mikä osaltaan rajoittaa niiden käyttöönnottoa. (Freemantle, 2010)

Ionisen nesteen kationi on rakenteeltaan suuri ja epäsymmetrinen, mikä aiheuttaa niiden matalat sulamispisteet. Kationi aiheuttaa myös ionisen nesteen orgaanisen liukoisuuden. Yleisimmin käytettyjä kationeja ovat pyridiini-, imidazolium-, sulfonium-, ammonium- ja fosfoniumjohdannaiset. (Mohammad & Inamuddin, 2012) Anionit voivat olla moniytimisiä, kuten $[Al_2Cl_7]$, epäorgaanisia tai orgaanisia (Ren, 2009). Anionin luonne määrää useita ionisen nesteen kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Anonia vaihtamalla voivat esimerkiksi muuttua ionisen nesteen hydrofiilisyys, viskositeetti, tiheys ja liukoisuus. Esimerkiksi 1-n-butyyl-3-metyyli-imidatsoliumkationi yhdistettynä PF_6^- -anioniin muodostaa veteen liukenemattoman ionisen nesteen, kun taas sama kationi yhdistettynä BF_4^- -anioniin saa aikaan veteen liukenevan ionisen nesteen. (Mohammad & Inamuddin, 2012)

Ionisten nesteiden ominaisuudet riippuvat pitkälti niiden koostumuksesta. Toiset ovat täysin vaarattomia ja biohajoavia, kun toiset taas ovat myrkyllisiä ja ympäristöön hajoamattomia. Myös muun muassa ionisten nesteiden liukoisuus, sekoittuvuus, viskositeetti, tiheys ja sulamispiste riippuvat kationin ja anionin yhdistelmästä. (Böhling, 2006; Mohammad & Inamuddin, 2012)

1990-luvun puolivälistä saakka ionisia nesteitä on tutkittu laajasti sekä selvitetty niiden soveltuvuutta eri teollisuudenalojen käyttöön. Kiinnostus niitä kohtaan sai alkunsa 1914, jolloin raportoitiin ensimmäisestä valmistetusta ionisesta nesteestä, etyyliammoniumnitraattista ($EtNH_3^+ NO_3^-$), jonka sulamispiste on 12 °C (Walden, 1914).

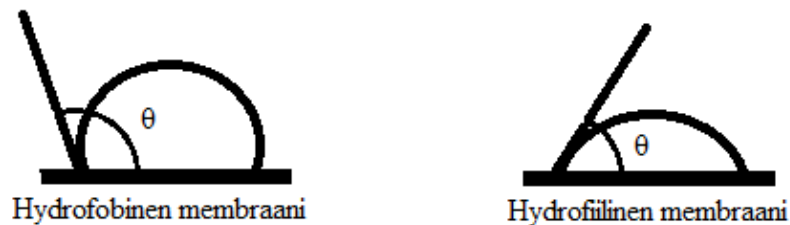
2002 raportoitiin onnistuneesta selluloosan liuottamisesta ioniseen nesteeseen, 1-butyyl-3-metyyliimidatsolium kloridiin ($[bmim]Cl$). (Swatloski et al., 2002) Tutkimus oli merkittävä askel selluloosan ympäristöystävälliseen hyödyntämiseen raaka-aineena ja sen käyttöön erilaisissa sovelluskohteissa.

4.2 HYDROFIILISYYS JA HYDROFOBISUUS

Hydrofiiliset membraanit ovat vettä itseensä absorboivia ja niitä käytetäänkin vesipohjaisten liuosten suodatuksessa. Hydrofobiset membraanit taas ovat vettähylkiviä ja vettyvät liuoksista, joilla on matala pintajännitys, kuten orgaanisista liuottimista. Kuitenkin kerran kastuttuaan, ne

päästävät vesipitoisetkin liuokset lävitsensä. Hydrofobisilla membraaneilla voidaan parhaiten suodattaa kaasuja ja matalan pintajännityksen omaavia liuoksia. (Pall Corporation, 2016)

Membraanin hydrofiilisyyttä voidaan mitata kontaktikulmien avulla. Se on yksinkertainen menetelmä, jossa tasaisella alustalla (esimerkiksi lasilevyn päällä) olevalle membraanille asetetaan pisara nestettä ja mitataan sen sekä membraanin pinnan välinen kontaktikulma. Jos kontaktikulma on $10\text{--}30^\circ$ välillä, membraani on hydrofiilinen. Kontaktikulman kasvaessa membraanin pinnan hydrofobisuus kasvaa. Kasvaessaan yli 60° kulman, membraani luokitellaan hydrofobiseksi (kuva 3). (Mulder, 1996)



Kuva 3 Membraanin pinnan ja nesteen välinen kontaktikulman mittaaminen. Nesteen jäädessä pisaraksi membraanin pinnalle ja kontaktikulman kasvaessa yli 60° kulman, membraani on hydrofobinen. Kulman ollessa noin $10\text{--}30^\circ$, membraani on hydrofiilinen. (Mulder, 1996)

Selluloosamembraanit sitovat runsaasti vettä itseensä, jolloin niiden ja vesipisaran välisiä kontaktikulmia ei voida määrittää. Selluloosapohjaisten membraanien hydrofiilisyyttä voidaan kuitenkin määrittää esimerkiksi mittaamalla niiden pintaenergiaa. Mitä suurempi on membraanin pintaenergia, sitä hydrofiilisempi membraani on kyseessä. (Mulder, 1996)

4.3 MEMBRAANIN MODIFIOIMINEN

Membraanien ominaisuuksia voidaan modifioida lisäämällä sen matriisiin erilaisia yhdisteitä. Partikkeleilla modifioituja membraaneja kutsutaan nimellä mixed matrix –membraanit. Lisätyillä yhdisteillä voidaan esimerkiksi parantaa membraanin kemiallista ja mekaanista kestävyyttä, lämmönkestävyyttä tai suurentaa sen läpäisyyttä vuota. Tiettyt yhdisteet voivat myös tuoda membraanille täysin uudenlaisia ominaisuuksia. Esimerkiksi TiO_2 :n lisäämisellä membraanimatriisiin on havaittu olevan likaahyökyvä vaikutus (Nevstrueva et al., 2015).

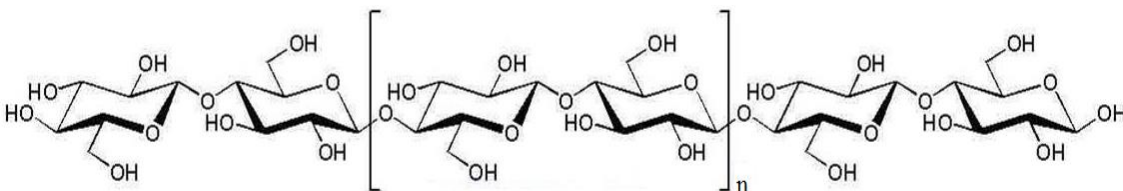
KOKEELLINEN OSIO

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

5.1 KÄYTETYT MATERIAALIT

5.1.1 SELLULOOSA

Selluloosan molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 4. Selluloosamolekyyli on lineaarinen β -D-glukopyranoosiyksiköistä koostuva polysakkaridi. Sen polymeroitumisaste on luonnollisessa tiilassa jopa 17 000 ja valkaistussa puumassassa 1000. Polymeroitumisaste kertoo, kuinka monta glukoosiyksikköä on keskimäärin selluloosan polymeeriketjussa. (Alén, 2009)



Kuva 4 Selluloosan molekyyli rakenne (The University of Waikato).

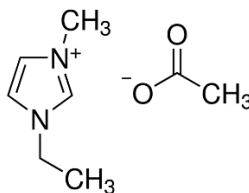
Selluloosaa muodostaa 40–45 % puun soluseinien rakenteesta. Sitä esiintyy puun toisessa soluseinässä yhdessä ligniinillä ja hemiselluloosan kanssa. Selluloosaa on myös muissa kehittyneissä kasvisoluissa, esimerkiksi kuitukasvien selluloosapitoisuus on 70–95 % ja ruokokasvien 25–45 %. (Alén, 2009)

Rakenteensa takia selluloosa ei liukene tavallisiin liuottimiin. Sen liuottamiseen voidaan kuitenkin käyttää emäksisiä metallihydroksidikomplekseja, esimerkiksi Cuoxamia ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$), Cadoxenia ($[\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{OH})_2$) ja Nioxamia ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$). (Alén, 2009) 2000-luvulla on kuitenkin löydetty ympäristöä säästävää menetelmää liuottaa selluloosaa ionisten nesteiden avulla (Swatloski et al., 2002).

Tässä työssä polysulfonimembraanien modifioinnissa ja selluloosamembraanien valmistuksessa käytettiin Domsjö-selluloosaa (Domsjö Fabriker AB, Sweden), Selluloosan polymeroitumisaste on 780 ja α -selluloosan osuus 93 %. Domsjö-selluloosa sisältää lisäksi myös pieniä määriä SiO_2 :a, Ca:a, Fe:a, Mn:a ja Mg:a. (Domsjö Fabriker AB, 2016).

5.1.2 1-ETYYLI-3-METYyli-IMIDATSOLIUM ASETAATTI

Ionisissa nesteissä, joissa anionina toimii halidi, on haittana niiden korkea viskositeetti. Selluloosan liuotusta helpottaakseen liuottimina käytetäänkin usein ionisia nesteitä, joiden anionina on asetaatti-, formiaatti- tai fosfaatti-ioni. Yleisimmin käytetty liuotin on 1-etyyli-3-metyyli imidatsolium asetaatti ([emim][OAc]), jolla on matala viskositeetti ja korkea kyky liuottaa selluloosaa. Sen molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 5. Sekä kationi että anioni sitoutuvat selluloosan kiderakenteeseen, mutta anioni muodostaa voimakkaampia vetysidoksia selluloosan kanssa. (Liu et al., 2012)



Kuva 5 [emim][OAc]:n molekyyli rakenne (Sigma-Aldrich, 2016).

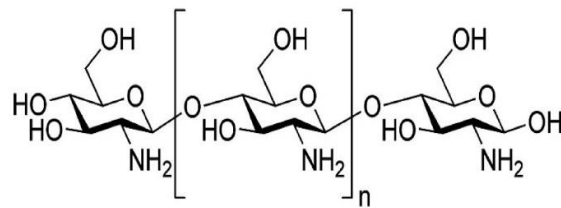
Kokeissa käytetty [emim][OAc] oli BASFin Basonics™ BC 01, puhtaus > 95 %.

5.1.3 POLYSULFONI

Polysulfoni on amorfista sulfonimuovia. Polysulfonimonomeerin rakenteen neljä aromaattista ryhmää mahdollistaa sen kestävyys suurella lämpötilavaihtelulla (-100–160 °C). Siksi sitä käytetäänkin komponenteissa, joiden täytyy kestää korkeaa lämpötilaa, kuten kahvinkeitimissä, autoteollisuudessa ja mikroaaltouunin osissa. Polysulfonia voidaan myös höyrysteriloida, jonka vuoksi sitä voidaan käyttää myös kontaktissa elintarvikkeisiin ja lääkkeisiin. (Bruder, 2013). Polysulfonia käytetään paljon membraanimateriaalina lämmönkestävyytensä vuoksi. Membraanitekniikan kannalta muita hyviä polysulfonin ominaisuuksia ovat sen hyvä pH-vaihteluiden kestävyys, mikä on hyödyksi membraanin puhdistamisessa, sekä sen muokattavuus erirakenteiseksi ja eri huokoskoon omaaviksi membraaneiksi. (Cheryan, 1986) Kokeissa käytetty polysulfoni oli Aldrich:lta.

5.1.4 KITOSAANI

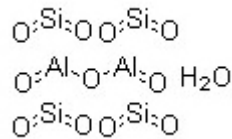
Kitosaani on luonnonpolymeeri, jota saadaan deasetyloimalla kitiiniä. Kitosaanin molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 6. Kitosaanin toistuvassa yksikössä $-NH_2$ -sidos aiheuttaa sen liukoisuuden orgaanisten happojen vesiliuoksiin. Siksi kitosaania käytetäänkin sovelluksissa liuoksina ja geeleinä. (Rinaudo, 2006). Kitosaanin hyviin ominaisuuksiin lukeutuu sen biohajoavuus, myrkyttömyys, antimikrobinen toiminta ja matala immunogeenisyys eli vasta-aineiden tuottavuus. Modifioidessa kitosaania sen fysikokemialliset ja biokemialliset ominaisuudet pysyvät muuttumattomina, minkä vuoksi sen regeneroinnista ollaan kiinnostuneita. (Jayakumar et al., 2007) Membraanien valmistuksessa käytetty kitosaani oli Aldrich:lta.



Kuva 6 Kitosaanin molekyyli rakenne (Mahapatro & Singh, 2011)

5.1.5 BENTONIITTI

Bentoniitti on savipohjainen kivilaji, joka koostuu pääosin montmorilloniitista. Bentoniitin yleisrakenne on esitetty kuvassa 7. Absorboidessaan vettä bentoniitti laajenee tilavuudeltaan moninkertaiseksi ja muodostaa viskoosia fluidia. Ominaisuuksiensa vuoksi bentoniittia käytetään muun muassa rakennusmateriaalina, kissanhiekoissa, kirkastamaan olutta, viiniä ja mineraalivettä, lisäaineena eläinten rehussa, vasta-aineena raskasmetallimyrkytyksissä, retentioapuaineena paperiteollisuudessa, ioninvaihtajana ja kosmetiikkateollisuudessa. Bentoniittia käytetään suojelemaan pohjavesiä epäpuhtauksilta, sillä se läpäisee heikosti vettä. (Industrial Minerals Association North America, 2016) Bentoniitilla on havaittu olevan myös vaikutusta fluoridi-ionien poistoon juomavedestä (Kamble et al., 2009).



Kuva 7 Bentoniitin yleinen rakenne (Tu-Poly Co, 2012).

Membraanien modifioimiseen käytettiin kahta eri bentoniittia: Luxgel 300 AF –bentoniittia (Oy Lux AB) ja Hydrocol®-bentoniitti (BASF) . Luxgel 300 AF –bentoniitin (montmorilloniitti > 80 %, muut saviainekset < 10 %, kvartsi < 5 %) ominaispaino on 2,65 g/cm³, ioninvaihtokapasiteetti > 80 meq/100g ja rae koko 300 mesh.

Membraanien saostamisessa ja karakterisoinnissa käytettiin ionivaihdettua vettä, jonka johtokyky oli noin 15 MΩ/cm.

5.2 MEMBRAANIEN VALMISTUS

Selluloosa jauhettiin hienojakoiseksi jauheeksi planeettamyllyllä (Retsch, Planetary Ball Mill PM 100). Myllyn kierrosnopeudeksi asetettiin 400 rpm ja jauhamisajaksi 15 minuuttia.

Polymeeripohjaiset membraanit valmistettiin liuottamalla PSU-rakeita [moolimassa 22 000 (MO)] N-metyyli-2-pyrrolidoniliuokseen (VWR International). Membraanien polymeerikonsentraatioksi valittiin 19 p- %. Polymeeriliuoksen annettiin sekoittua magneettisekoittimella huoneenlämmössä (noin 20 °C) vähintään vuorokausi ennen membraanin valmistamista.

Ennen membraanin valmistamista lisättiin tarvittava painoprosentti selluloosaa polymeeriliuokseen lasisauvalla sekoittaen. Selluloosan suspendoitumista edesautettiin upottamalla polymeeriliuoksen sisältänyt dekanterilasi puoleksi minuutiksi ultraäänivesihauteeseen. Valmistettujen polysulfonirunkoisten membraanien koostumukset ovat esitettyinä taulukossa I.

Taulukko I Valmistettujen selluloosalla modifioitujen PSU-membraanien koostumukset.

Membraani	Selluloosa, p- %	Polymeerikonsentraatio, p- %
PSU-0	0	19
PSU-1	1	19

PSU-2	2	19
PSU-3	3	19

Selluloosa-ioninen neste –liuoksen selluloosakonsentraatio oli 8 %, jota olivat myös käyttäneet Li et al. (2011) sekä Nevstrueva et al (2015) tutkimuksissaan. Tässä pitoisuudessa selluloosa oli helppo liuottaa ioniseen nesteeseen ja membraanin valaminen onnistui. Liuos valmistettiin sekoittamalla ensin jauhettu selluloosa ioniseen nesteeseen lasisauvan avulla. Tämän jälkeen liuoksen annettiin liueta vuorokauden ajan lämpölevyn päälle asetetussa öljyhauteessa, johon laskettiin noin 80 rpm sekoitusnopeudella pyörivä sekoituselin. Öljyn lämpötila vaihteli 75–90 °C välillä. Ennen selluloosaliuoksen valamista se asetettiin ultraäänihauteeseen 60–90 sekunnin ajaksi ilmakuplien poistamiseksi liuoksesta. Ultraääntä pidettiin yhtäjaksoisesti päällä parinkymmenen sekunnin ajanjaksoissa liuoksen kuumenemisen ehkäisemiseksi. Ennen viimeistä ajanjaksoa liuokseen lisättiin tarvittava määrä modifioimiseen käytettävää yhdistettä. Ennen membraanin valamista selluloosaliuoksen annettiin lämmetä öljyhauteessa 10–15 minuuttia.

Sekä polymeeri- että selluloosapohjaisten membraanien valamiseen käytettiin BYK/Gardner GmbH, Automatic Film Applicator -valulaitetta. Liuos valettiin 0,2 mm paksuisen veitsen avulla lasilevyn päällä valulaitteen nopeudella 50 mm/s. Membraanien valmistus tehtiin huoneenlämmössä. Polymeerifilmi upotettiin puhtaaseen veteen saostumaan vähintään 5 minuutin ajaksi. Selluloosamembraaneja saostettiin 30–60 minuuttia, jotta suurin osa ionisesta nesteestä saataisiin poistettua membraanista.

Saostetusta membraanista leikattiin ympyränmuotoisella metallimuotilla suodatuskennoon sopivankokoinen pala, jonka halkaisija oli 75 mm. Ennen membraanin leikkaamista sen pinta kasteltiin vedellä, ja valmiit membraanit laitettiin välittömästi vedellä täytettyyn dekanterilasiin niiden kuivumisen estämiseksi.

5.3 MEMBRAANIEN KARAKTERISOINTI

Tärkeimpiä membraanien vertailtavia ominaisuuksia ovat niiden pidätyskyvyt eri komponenteille suodatettavissa liuksissa ja membraanien läpäisseiden liuksien permeabiliteetit. (Lutz, 2015) Permeabiliteettia voidaan mitata määrittämällä membraanin läpi suodattuva puhdasvesivuoto (PWF) paineen funktiona.

Membranien puhdasvesivuot ja niiden retentiot mitattiin Amicon-suodatinkennolla, jonka suodatinala oli laitteen manuaalin mukaan 39,59 cm². Kokeissa käytetty suodatinkenko on esitetty kuvassa 8. Suodatinkennossa membraanien pohjapuolta vasten asetettiin tukikangas, jota käytettiin kaikissa tehdyissä mittauksissa. Kennon läpi suodattaminen tapahtui ns. dead end –tyyppisesti, jossa permeaatti läpäisee membraanin ja pidättyneet komponentit jäävät membraanin pinnalle.



Kuva 8 Membranien puhdasvesivuon ja pidätyskyvyn mittauksiin käytetty Amicon-suodatinkenko.

Membranit asetettiin kennoon lasipintaa vasten ollut pintakerros ylöspäin. Ennen kunkin mittauksen suorittamista suodatinkenko paineistettiin 3–5 baariin suodattamalla kennon tilavuuden verran puhdasta vettä membraanin lävitse. Samalla membraaniin mahdollisesti jäänyt liuotin huuhtoutui pois.

Puhdasvesivuo- ja retentiomittauksissa sekoitus membraanin pinnalla pidettiin noin 250 rpm:ssä ja suodatus tehtiin huoneenlämmössä. Puhdasvesivuo mitattiin nostamalla painetta 0,5 baaria tietyn ajanhetken välein ja kirjaamalla ylös mittausajassa membraanin läpäisseen veden massa. Mittaukset toistettiin kullekin membraanille 2–3 kertaa.

Membraanien retentiot mitattiin suodattamalla suodatuskalvojen läpi 200 ppm:ksi laimennettua Dextran T70-vesiliuosta (Pharmacosmos) 1 baarin paineessa. Analysoitavat näytteet otettiin syöttöliuoksesta ennen dekstraanin suodattamista sekä membraanin läpäisseestä permeaatista. Näytteiden hiilipitoisuudet analysoitiin Shimadzu TOC-L –analysointilaitteella.

Hydrofiilisen selluloosan vaikutusta hydrofobiseen polymeerirunkoon selvitettiin mittaamalla veden kontaktikulmia valmistetuista polysulfonimembraaneista. Veden kontaktikulmia mitattiin CAM 100 -kontaktikulmamittarilla. Kullekin membraanille toistettiin vesipisaran asetus pinnalle kymmenen kertaa ja kustakin pisarasta otettiin kolme kuvaa aikavälin ollessa 363 ms.

Membraanien pinnat ja modifioimiseen käytetyt yhdisteet analysoitiin PerkinElmer Frontier FT-IR –spektroskoopilla. Spektroskoopin aaltoluvuksi asetettiin $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ja resoluutioksi 4 cm^{-1} . Kaikkien membraanien spektrit skannattiin 20 kertaa spektrin kohinan vähentämiseksi.

5.4 KÄYTETYT YHTÄLÖT

Puhdasvesivuo PWF määriteltiin membraanin läpäisseen veden tilavuuden, membraanin alan sekä kuluneen ajan perusteella:

$$PWF = \frac{m_w}{\rho \cdot A \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

jossa m_w membraanin läpäisseen veden massa,

ρ veden tiheys, 1000 kg/m^3 , (Fabricius, et al., 1995)

A membraanin ala, $39,59\text{ cm}^2$,

Δt kulunut aika.

Esittämällä laskettu puhdasvesivuo paineen funktiona saadaan suora, jonka kulmakertoimesta voitiin määritellä membraanin permeabiliteetti.

Membraanien retentio R määriteltiin sen läpäisseen permeaattiliuoksen konsentraation sekä syöttöliuoksen konsentraation avulla:

$$R = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

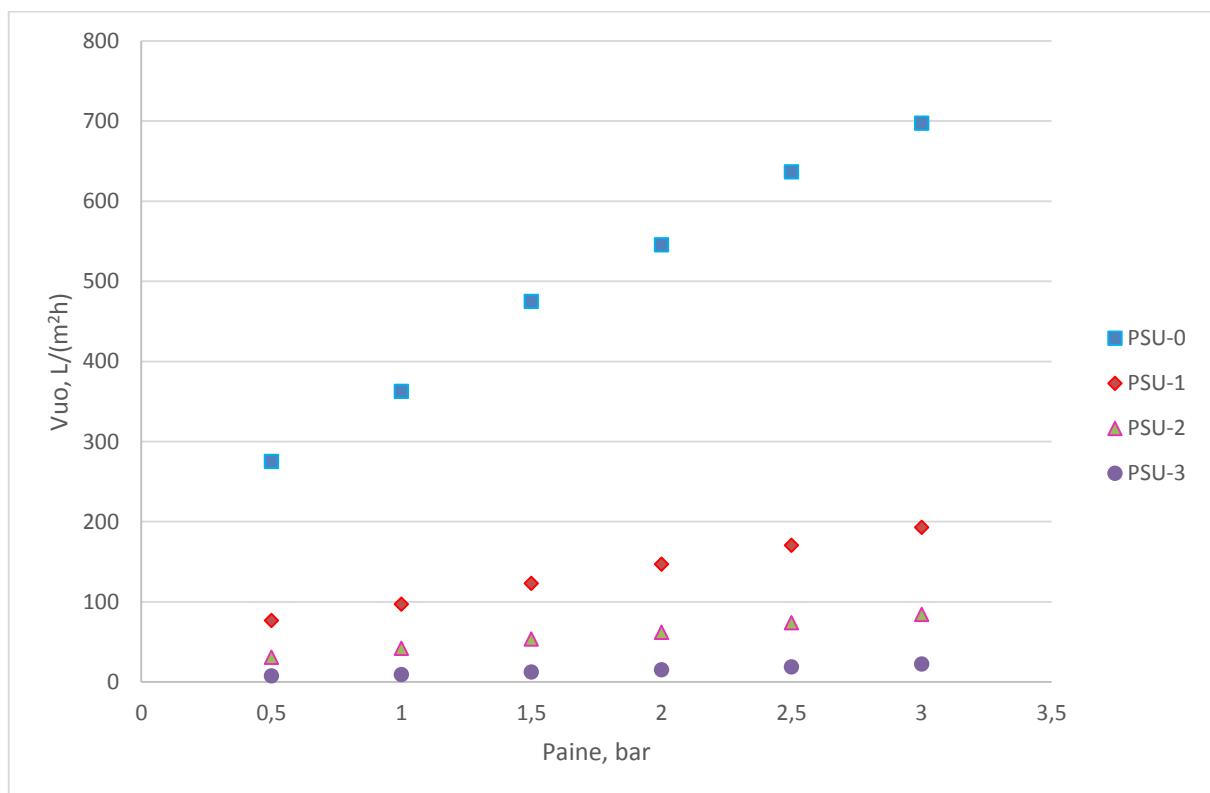
jossa C_P permeaattiliuoksen konsentraatio,

C_F syöttöliuoksen konsentraatio.

6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

6.1 PSU-MEMBRAANIEN MODIFIOINTI SELLULOOSALLA

Membraanien puhdasvesivuot laskettiin yhtälön (1) avulla. Kuvassa 9 on esitetty valmistettujen selluloosalla modifioitujen PSU-membraanien puhdasvesivuot paineen funktiona. Niiden taulukoidut arvot löytyvät liitteestä I.



Kuva 9 Eri selluloosapitoisuuksia sisältävien polysulfonimembraanien puhdasvesivuot. Mittaukset suoritettiin huoneenlämmössä (noin 20 °C), sekoitusnopeus 250 rpm suodatinkennossa, polymeeriliuos 19 p- % ja suodatinala 39,59 cm².

Kuvasta 9 nähdään selluloosan lisäyksen pienentävän membraanin puhdasvesivuota ja permeabiliteettia. Luultavasti selluloosa turpoaa vedestä, mikä aiheuttaa tukkeutuneemman membraanirakenteen ja pienemmät vuotavoimet PSU-0 –membraaniin verrattuna. PSU-3-membraanin pienen permeabiliteetin vuoksi PSU-membraaneja ei modifioitu suuremmalla selluloosapitoisuudella. Selluloosalla modifioitujen membraanien pienien vuovarvojen perusteella ne eivät olisi käyttösovelluksiin soveltuvia, sillä tavallisesti teollisuudessa pyritään mahdollisimman suuriin vuovarvoihin prosessin tehokkuuden takaamiseksi.

Taulukossa II on esitetty kuvasta 9 määritetyt permeabiliteetit, yhtälön (2) avulla lasketut dekstraaniliuoksen retentiot sekä PSU-membraanien ja vesipisaroiden väliset kontaktikulmat. Liitteessä II on esitetty TOC-analysilaitteen antamat syöttö- ja permeaattinäytteiden pitoisuudet retentioiden laskemiseen. Kontaktikulmat laskettiin keskiarvona kymmenestä membraanille asetetusta vesipisarasta ja tarkempi mittausdata on esitetty liitteessä III.

Taulukko II Eri selluloosapitoisuuksia sisältävien PSU-membraanien permeabiliteetit, retentiot ja kontaktikulmat veden kanssa. Retention määrittämiseen käytettiin malliainena 200 ppm Dextran T70 -vesiliuosta. Retentio- ja kontaktikulmamittaukset suoritettiin huoneenlämmössä (noin 20 °C)

Membraani	PSU-0	PSU-1	PSU-2	PSU-3
Permeabiliteetti, L/(m²·h·bar)	172	47,2	21,3	6,05
Retentio, %	0,10	3,8	0,76	18
Kontaktikulma, °	81,2	77,5	74,3	73,8

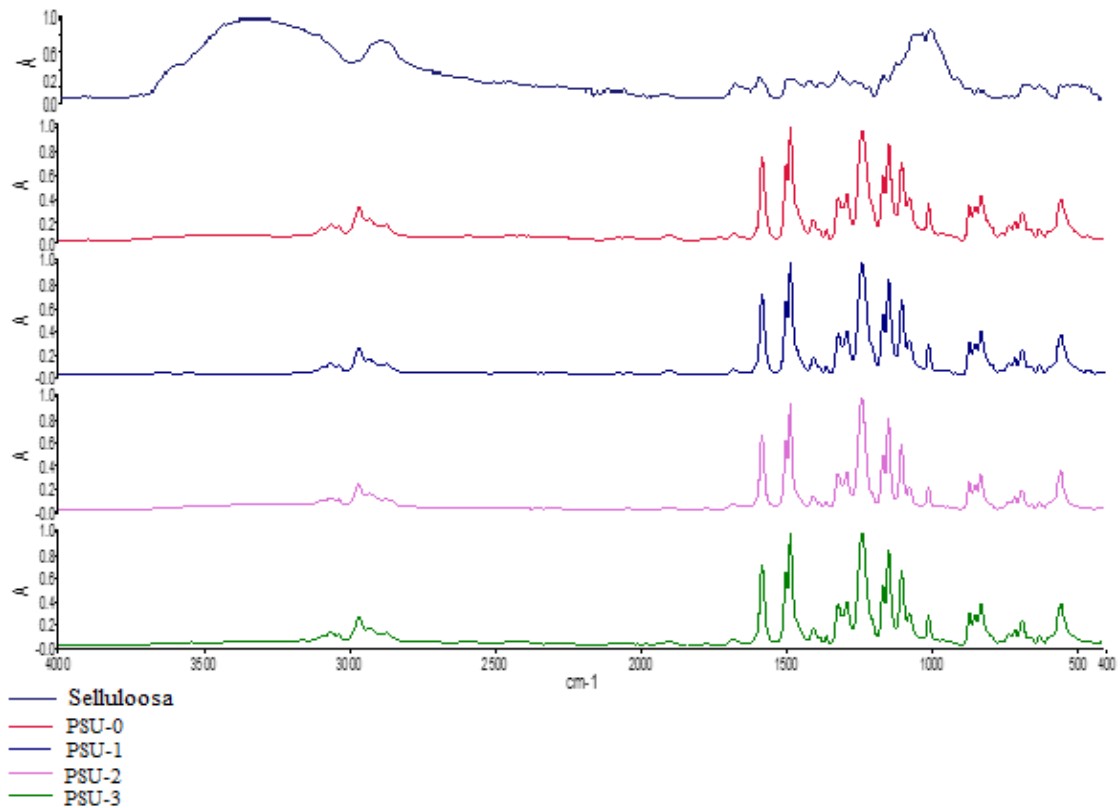
Taulukon II tuloksista havaitaan kaikkien valmistettujen PSU-membraanien retentioiden olevan pieniä. Membraanit eivät ole pidättäneet käytettyä dekstraaniliuosta, jolloin syöttö- ja permeaattinäytteillä on likipitään yhtä suuret pitoisuudet. Suurentaakseen pitoisuuksien eroa olisi voitu käyttää moolimassaltaan suurempaa dekstraaniliuosta. PSU-0-membraaninkohdalla huomataan, että sen erotuskyky on kohtalaisen pieni ja vuo suuri, minkä vuoksi voidaan epäillä, että membraanissa olisi huokosia suurempia reikiä.

Kuitenkin näistä tuloksista nähdään retentioiden vaihtelevan modifioitujen membraanien välillä. Retentio ei näytä olevan riippuvainen selluloosan pitoisuuden suuruudesta. Tuloksista ha-

vaitaan PSU-3-membraanin pidättävän dekstraania eniten ja kaikkien selluloosalla modifioitujen membraanien retentioiden olevan suurempia kuin selluloosattomalla PSU-0-membraanilla. Membraanien pidätyskyky malliaineena käytetylle dekstraaniliuokselle on pieni, minkä vuoksi valmistetut membraanit soveltuisivat suurien, moolimassaltaan yli 70 kDa:n suuristen, komponenttien erottamiseen.

Tarkasteltaessa kontaktikulmia havaitaan hydrofiilisen selluloosan vaikutukset hydrofobiseen polysulfonimatriisiin. Selluloosapitoisuuden kasvaessa membraanissa veden ja pinnan välinen kontaktikulma pienenee membraanin muuttuessa hydrofiilisemmäksi. Hydrofiilisempi membraanirakenne on toivottua membraanin likaantumisen vähentämiseksi.

Kuvassa 10 on esitetty FT-IR:llä analysoitujen polysulfonirunkoisten membraanien spektrit. Kuvassa on lisäksi esitetty selluloosamembraanin spektri, jotta nähtäisiin selluloosan lisäämisen vaikutukset PSU-membraanimatriisiin FT-IR-spektriin.



Kuva 10 Eri selluloosapitoisuuksia sisältävien polysulfonimembraanien ja selluloosamembraanin FT-IR-spektrit. Spektroskoopin aaltoluku $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, resoluutio 4 cm^{-1} sekä skannaus suoritettiin 20 kertaa.

Kuvasta 10 havaitaan selluloosan lisäämisellä olevan hyvin vähän vaikutusta PSU-membraanimatriisien spektreihin. Tehdyt PWF- ja kontaktikulmamittaukset osoittavat, että membraanin ominaisuudet ovat muuttuneet verrattuna modifioimattomaan membraaniin, vaikka FT-IR-spektreistä ei selluloosan lisäämistä havaitakaan. Selluloosamembraanin FT-IR-spektristä huomataan selluloosan vaikuttavan aaltolukualueella $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Tällä aaltolukualueella spektriin värähtelyjä aiheuttavat selluloosan OH-sidokset. Vertaillen PSU-membraanien spektrejä toisiinsa havaitaan spektrin olevan aavistuksen korkeammalla aaltolukuvälillä $4000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ mitä enemmän polymeerimatriisi sisältää selluloosaa. Selluloosan vähäisen vaikutuksen spektriin voidaan olettaa johtuvan selluloosan pienestä pitoisuudesta membraanissa tai siitä, että selluloosa sijaitsee niin syväällä membraanimatriisissa, ettei FT-IR kykene havaitsemaan sitä.

6.2 SELLULOOSAMEMBRAANIEN MODIFIOINTI KITOSAANILLA

Tutkimuksessaan Waheed et al. (2014) selvittivät kitosaanin vaikutusta selluloosa-asettaatti/polyetyleeniglykolimembraaneihin (CA/PEG). Tutkimuksessa liuotettiin 0,5-2,5 p- % kitosaania muurahaishappoon, jonka jälkeen se lisättiin CA/PEG-liuokseen. Kitosaanin havaittiin vaikuttavan merkittävästi suolaliuoksen retentioon sekä membraanin hydrauliseen resistanssiin.

Tässä työssä selvitettiin, voidaanko selluloosamembraanimatriisia modifioida lisäämällä 0,1-0,5 p- % kitosaania. Ensimmäisissä kokeissa kitosaania lisättiin suoraan selluloosa-ioninen neste -liuokseen. Kuitenkin kaikki valmistetut membraanit sisälsivät valamisesta aiheutuneita reikiä ja olivat niin heikkorakenteisia, ettei niiden vuota tai muita ominaisuuksia voitu mitata. Membraanin valamista yritettiin myös käsin hitaammalla nopeudella, mikä estäisi kitosaanipartikkeleiden pakkautumisen veitsen toiselle reunalle. Tälläkään tavoin valmistetut membraanit eivät olleet käyttökelpoisia.

Useissa tutkimuksissa, joissa kitosaania oli lisätty membraanirakenteeseen (Waheed et al., 2014; Yang et al., 2002; Dogan & Hilmioglu, 2010), kitosaani oli liuotettu muurahaishappoon. Tämän vuoksi kokeiltiin liuottaa kitosaani 99–100 % muurahaishappoon (VWR International) ennen sen lisäämistä selluloosaliuokseen. Kuitenkin muurahaishappo saosti selluloosaliuoksen, eikä näin ollen kitosaanin lisääminen ollut mahdollista hapon avulla.

Syitä kitosaanilla modifioitujen selluloosamembraanien epäonnistumiseen voidaan etsiä vertailemalla kitosaanin ja selluloosan molekyyliarakennetta. Niiden rakenteet voivat olla liian erilaiset kitosaanimonomeerin sisältämän tyypin vuoksi, minkä takia kitosaani ei sitoudu selluloosamolekyylisiin. On myös mahdollista, että pienet, huonosti kiinnittyneet kitosaanipartikkelit irtoavat rakenteesta membraania suodattaessa tai saostaessa.

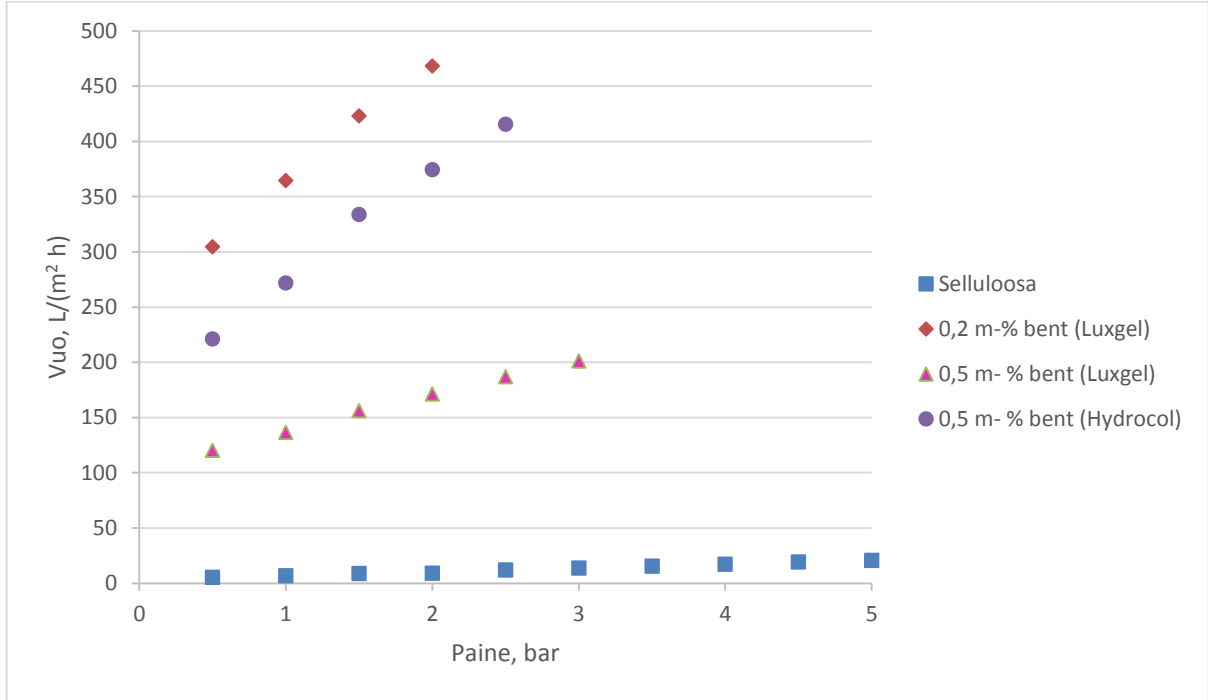
Kitosaanin partikkelikoko voi myös olla liian suuri membraaniin, jolloin partikkelit tarttuvat membraanin valamiseen käytettävän veitsen alle ja repivät sen rakenteeseen reikiä. Tosin membraanit valettiin suhteellisen paksuiksi (0,2 mm), jonka pitäisi ehkäistä kiteiden kulkeutuminen veitsen alla. Kitosaanin sopivuutta selluloosamembraaniin voisi kokeilla parantaa esimerkiksi jauhamalla partikkelikoko pienemmäksi.

6.3 SELLULOOSAMEMBRAANIEN MODIFIOINTI BENTONIITILLA

Dehkordi et al. (2015) selvittivät tutkimuksessaan orgaanisesti muunnellun montmorilloniitin (OMMt) vaikutusta humushapon poistoon juomavedestä. Tutkimuksessa OMMt:n pitoisuus selluloosa-asetattimembraanissa oli 0,5-5 p-%:a. Montmorilloniitin lisäyksen havaittiin kasvattavan puhdasvesivuota mekaanisen ja termisen kestävyuden laskiessa. Membraanin humushappovuo ja sen retentio vaihtelivat eri OMMt-pitoisuuksilla. Humushappovuo saavutti suurimman arvonsa OMMt-pitoisuuden ollessa 3 p-%. Puhdasta CA-membraania suuremmat retentiot saavutettiin OMMt-pitoisuuksilla 4 ja 5 p-%.

Tässä työssä selvitettiin, onko mahdollista modifioida selluloosamembraania bentoniitilla. Bentoniitilla modifioiduista membraaneista saatiin muodostettua ja karakterisoitua membraanit, jotka sisälsivät 0,2 ja 0,5 p-% Luxgel-bentoniittia sekä 0,5 p-% Hydrocol®-bentoniittia.

Kuvassa 11 on esitetty bentoniitilla modifioitujen selluloosamembraanien sekä modifioimattoman selluloosamembraanin yhtälön (1) avulla lasketut PWF:t paineen funktiona. Taulukoidut PWF-arvot on esitetty liitteessä I.



Kuva 11 Bentoniitilla modifioitujen selluloosamembraanien ja modifioimattoman selluloosamembraanin puhtasvesivuot. Mittaukset suoritettiin huoneenlämmössä (noin 20 °C), sekoitusnopeus 250 rpm suodatinkennossa ja suodatinala 39,59 cm².

Kuvasta 11 havaitaan kaikkien bentoniitilla modifioitujen membraanien PWF-arvojen olevan huomattavasti modifioimatonta selluloosamembraania suuremmat. Puhtaan selluloosamembraanin vuo on melko pieni verrattuna muihin tutkimuksiin, esimerkiksi *Nevastruevan et al* tutkimuksissa selluloosamembraani oli avoimempi. Modifioidut membraanit vuotivat hieman suodatinkennossa ilman painettakin, jolloin niiden rakenteessa voidaan epäillä olevan reikiä. Tämä havaitaan siitä, ettei PWF-suorat kulje origon kautta.

Tuloksista havaitaan suurimman permeabiliteetin arvon olevan modifioidulla selluloosamembraanilla, jota oli lisätty 0,2 p- % Luxgel 300 AF –bentoniittia. Lisäksi havaitaan selluloosamembraanilla, johon oli lisätty 0,5 p- % Hydrocol®-bentoniittia, olevan suurempi permeabiliteetin arvo kuin saman verran Luxgel-bentoniittia lisätyllä membraanilla. Taulukossa III on esitetty selluloosamembraanin ja bentoniitilla modifioitujen membraanien kuvasta 11 määritel-

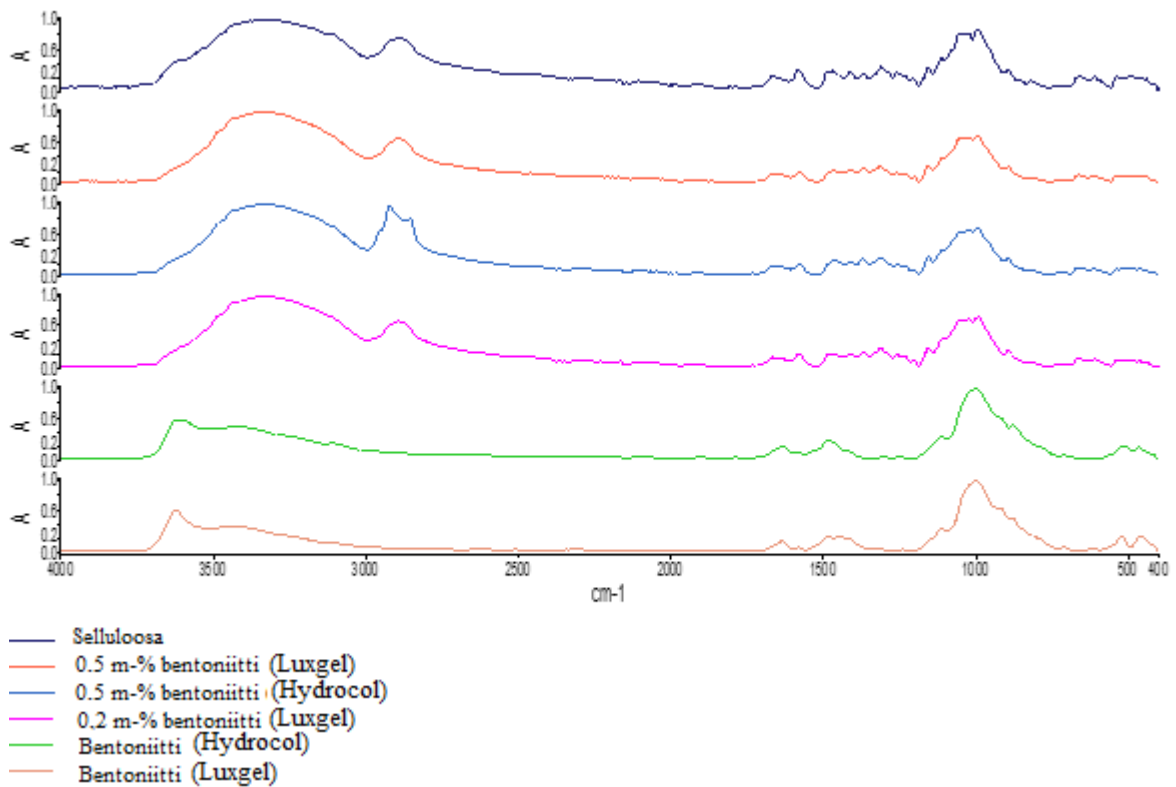
lyt permeabiliteetit ja yhtälön (2) avulla lasketut retentiot. Liitteessä II on esitetty TOC-analyysilaitteen antamat syöttö- ja permeaattinäytteiden pitoisuudet bentoniitilla modifioituille membraaneille ja modifioimattomalle selluloosamembraanille.

Taulukko III Selluloosamembraanin ja bentoniitilla modifioitujen membraanien permeabiliteetit ja retentiot. Retention määrittämiseen käytettiin malliaineena 200 ppm Dextran T70 -vesiliuosta ja mittaukset suoritettiin huoneenlämmössä (noin 20 °C)

Membraani	Selluloosa	0,2 p- % bent (Luxgel)	0,5 p- % bent (Luxgel)	0,5 p- % bent (Hydrocol)
Permeabiliteetti, L/(m²·h·bar)	3,5	110	33	98
Retentio, %	55	5,7	-5,0	3,6

Taulukon IV tuloksista havaitaan modifioimattomalla selluloosamembraanilla olevan merkittävästi suurempi retentio kuin bentoniitilla modifioituilla membraaneilla. Selluloosamembraanin, johon lisättiin 0,5 p- % Luxgel-bentoniittia, havaitaan olevan negatiivinen retention arvo. Sen syytä ei aivan varmasti tiedetä, mutta se voi johtua irronneista selluloosamolekyyleistä tai inhimillisestä mittausvirheestä. Hieman vuotavista bentoniitilla modifioituista membraaneista voidaan päätellä, ettei valmistettuja membraaneja pystytä hyödyntämään sovelluskohteissa. Tätä tukevat havainnot dekstraaniliuoksen pidätyskyvyn heikkenemisestä verrattuna modifioimattomaan selluloosamembraaniin. Vuon kasvaminen ja pidätyskyvyn heikkeneminen luultavasti johtuu membraanirakenteessa olevista aukoista. Tällöin membraanin läpi pääsee suurempi massa suodatettavaa liuosta modifioimattomaan membraaniin verrattuna ja sen pidätyskyky heikkenee aukkojen ollessa suurempia kuin membraanin huokokset.

Kuvassa 12 on esitetty selluloosamembraanin ja bentoniitilla modifioitujen membraanien FT-IR-spektrit. Lisäksi kuvassa on modifioimiseen käytettyjen bentoniittijauheiden spektrit.



Kuva 12 Selluloosamembraanin, bentoniitilla modifioitujen selluloosamembraanien ja modifioimiseen käytettyjen bentoniittijauheiden FT-IR-spektrit. Spektroskoopin aaltoluku $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, resoluutio 4 cm^{-1} sekä skannaus suoritettiin 20 kertaa.

Kuvan 12 bentoniittijauheiden spektreistä havaitaan piikit aaltolukualueella $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Bentoniitilla modifioitujen membraanien spektreistä tämä on heikosti nähtävissä, sillä selluloosan O–H- sidokset värähtelevät samalla aaltolukualueella. Bentoniitin heikko vaikutus modifioitujen membraanien spektreihin johtuu luultavasti bentoniitin erittäin pienestä pitoisuudesta membraanimatriisissa. Lisäksi bentoniitti ei aiheuta epäorgaanisuutensa vuoksi voimakkaita piikkejä spektriin toisin kuin orgaaniset yhdisteet.

6.4 VIRHELÄHTEET

Virhelähteitä työn tuloksiin on voinut aiheutua membraanien valmistuksessa ja niiden karakterisoinnissa. Membraanien valmistuksessa virheitä voivat aiheuttaa käytettyjen työvälineiden kontaminaatiot sekä lämpötilavaihtelut. Huomattavia lämpötilaeroja on saattanut olla ionivaihdetussa vedessä, jota käytettiin membraanien saostuksessa sekä puhdasvesivuomittauksissa. Vertaillen selluloosamembraaneja toisiinsa, on huomioitava, että membraanit ovat valmistettu

eri selluloosaliuoseristä, jolloin niiden ominaisuudet voivat poiketa toisistaan, vaikka selluloosan liuotuksen työvaiheet suoritettiin samalla tavalla. Membraanien paineistaminen ei välttämättä ole ollut riittävän pitkä, mikä havaitaan siitä, etteivät kaikkien membraanien PWF-suorat mene aivan origon kautta.

Karakterisoinnissa virhettä on voinut aiheutua PWF-mittauksissa. Suodatinkennon paineensäätö tapahtui käsin venttiiliä avaamalla, minkä vuoksi suodatinkennoon ei saatu tarkalleen asetettua haluttua painetta. Lisäksi vuon mittaaminen suoritettiin manuaalisesti, jolloin mittauksissa on saattanut aiheutua tekijästä johtuvaa inhimillistä virhettä. PWF-mittausten toistamisen pitäisi kuitenkin pienentää virhelähteen suuruutta.

Näytteiden pitoisuuksia tutkittaessa on huomioitava, että näytteiden ottamisen ja analysoinnin välissä on kulunut eri määrä aikaa eri näytteillä. Kuitenkin sen vaikutuksia pitoisuuksiin ehkäistiin säilyttämällä otettuja näytteitä jääkaapissa. Membraanien retentiomittaukset olisi pitänyt tehdä aina samalla vuolla, jotta tulokset olisivat täysin vertailukelpoisia. Kuitenkin hyvin erisuuruisten vuonarvojen takia, tämä olisi ollut liki mahdotonta. Lisäksi TOC-analyysilaitteessa oli ongelmia samana ajankohtana kuin näytteitä analysoitiin, jonka vuoksi TOC:in tulokset eivät välttämättä ole täysin luotettavia.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä selvitettiin selluloosan lisäämisen vaikutusta polysulfonipohjaisiin ultrasuodatusmembraaneihin tutkimalla valmistettujen membraanien puhdasvesivuota, pidätyskykyä ja kontaktikulmia veden kanssa. Työssä valmistettiin faasi-inversiotekniikalla membraaneja, joihin lisättiin 0–3 p- % selluloosaa.

PWF-mittauksissa havaittiin selluloosan lisäämisellä olevan vuota pienentävä vaikutus. Membraanien pidätyskykyä tutkittaessa huomattiin sen olevan suurin membraanilla, johon oli lisätty 3 p- % selluloosaa. Lisäksi kaikilla selluloosalla modifioituilla PSU-membraaneilla oli suurempi pidätyskyky kuin modifioimattomalla membraanilla. Polysulfonimembraanien hydrofiilisyyden kasvoi mitä enemmän membraanimatriisi sisälsi selluloosaa. Vaikka selluloosalla modi-

fioidut membraanit ovat hydrofiilisyytensä perusteella heikommin likaantuvia sekä niillä on parempi pidätyskyky kuin modifioimattomalla PSU-membraanilla, pienen vuonsa takia ne eivät ole käyttökohteisiin soveltuvia.

Lisäksi työssä tutkittiin selluloosamembraanien modifiointia kitosaanilla ja bentoniitilla. Kun kitosaania tai bentoniittia lisättiin membraanimatriisiin, havaittiin haasteena olleen tasalaatuisen membraanin valmistaminen. Modifioituihin membraaneihin jäi aukkoja ja valamisesta aiheutuvia viiruja, jotka häirtasivat membraanien karakterisoimista.

Kitosaanilla modifioitujen membraanit valmistaminen ei onnistunut, kun membraaneihin aiheutui reikiä valamisen aikana. Syitä kitosaanin soveltumattomuudelle selluloosamembraanimatriisiin voidaan etsiä kitosaanin liian suuresta partikkelikoosta tai polymeerien erilaisista rakenteista.

Bentoniitilla modifioitujen selluloosamembraanien PWF-arvot olivat suurempia ja retentioarvot pienempiä kuin modifioimattoman membraanin. Bentoniitti mahdollisesti aiheutti reikiä membraanimatriisiin tai suurensi sen huokosia. Modifioitujen membraanien suurempi vuo on käytötarkoitusten kannalta hyvä ominaisuus, mutta niiden heikentyneen pidätyskyvyn sekä heikon rakenteen vuoksi ne eivät ole sovelluksiin sopivia.

Selluloosamembraaneita voidaan kehittää teollisuuden käyttökohteisiin sopivaksi parantamalla niiden pientä vuota ja luomalle niille uusia ominaisuuksia. Bentoniitin ja kitosaanin modifiointia selluloosamembraaniin sopivaksi voitaisiin jatkaa kokeilemalla hienompirakenteista jauhetta tai päällystämällä membraani kitosaanikerroksella. Mielenkiintoisia modifiointeja voitaisiin kokeilla esimerkiksi grafeeni-oksidilla (GO) tai SiO₂-nanopartikkeleilla. Grafeeni-oxidin on havaittu pienentävän esimerkiksi selluloosatriasettaattimembraanin likaantumista ja olevan käyttökelpoinen sovellus esimerkiksi proteiinien ja polysakkaridien erotukseen (Ionita et al., 2015). Useissa tutkimuksissa on selvitetty SiO₂-nanopartikkeleiden vaikutusta CA-membraaneihin, esimerkiksi niiden vaikutusta triatsiinien poistosta vesiliuoksissa (Rakhshan & Pakizeh, 2016). GO:n ja SiO₂:n soveltuvuutta selluloosamembraaneihin voitaisiin selvittää. Modifioitujen selluloosamembraanien onnistumista voisi kokeilla parantaa valamalla membraani lasilevyn sijasta toisenlaiselle tukialustalle, esimerkiksi PET-tukikankaalle.

LÄHDELUETTELO

- Alén, R., 2009. *Kokoelma orgaanisista yhdisteistä*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- Barth, C. ym., 2000. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. *Journal of Membrane Science*, Osa/vuosikerta 169, pp. 287-299.
- Bruder, U., 2013. Hyvä tietää muovista - osa 7. *MuoviPlast*, Issue 1, pp. 20-24.
- Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. & de Pinho, M. N., 1983. *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. 1st edition toim. Alcabideche: D. Reidel Publishing Company.
- Böhling, P., 2006. Lupaava teknologiaharppaus Ioniset nesteet. *Kemia-Kemi*, Osa/vuosikerta 33.
- Cheryan, M., 1986. *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster(Pennsylvania): Technomic Publishing Company, Inc.
- Dehkordi, F. S., Pakizeh, M. & Namvar-Mahboub, M., 2015. Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal. *Applied Clay Science*, Osa/vuosikerta 105-106, pp. 178-185.
- Dogan, H. & Hilmioglu, N. D., 2010. Chitosan coated zeolite filled regenerated cellulose membrane for dehydration of ethylene glycol/water mixtures by pervaporation. *Desalination*, Osa/vuosikerta 258, pp. 120-127.
- Domsjö Fabriker AB, 2016. *Domsjö Cellulose product specification*. [Online]
Saatavilla: www.domsjo.adityabirla.com/web/webfolder/fileservice/item.asp?uidObjectGUID={14230A7E-3FB3-4B11-8700-09C5F33F174E}&uidItemGUID={FE05C842-BBC1-4B13-BB23-A808DE845094}
[Haettu 8 2 2016].
- Energiatoteellisuus, 2016. *Ympäristö ja kestävä kehitys*. [Online]
Saatavilla: <http://energia.fi/energia-ja-ymparisto/ymparisto-ja-kestava-kehitys>
[Haettu 29 Maaliskuu 2016].
- Fabricius, G., Liukkonen, S. & Sundholm, G., 1995. *Fysikaalisen kemian taulukoita*. Helsinki: Otatieto.
- Freemantle, M., 2010. *An Introduction to Ionic Liquids*. s.l.:RSC Publishing.
- Industrial Minerals Association North America, 2016. *What is Bentonite?*. [Online]
Saatavilla: http://www.ima-na.org/?page=what_is_bentonite
[Haettu 31 Maaliskuu 2016].
- Ionita, M. ym., 2015. Fabrication of cellulose triacetate/graphene oxide porous membrane. *Polymers advanced technologies*, 27(3), pp. 350-357.

Jayakumar, R., Nwe, N., Tokura, S. & Tamura, H., 2007. Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials. *International Journal of Biological Macromolecules*, Osa/vuosikerta 40, pp. 175-181.

Kangas, H., 2012. *Nanoselluloosa - mistä on kyse?*. [Online]
Saatavilla: http://www.kehy.fi/filebank/908-Nanoselluloosa_Heli_Kangas.pdf
[Haettu 21 Helmikuu 2016].

Liu, H. ym., 2012. Simulations Reveal Conformational Changes of Methylhydroxyl Groups during Dissolution of Cellulose I β in Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate. *The Journal of Physical Chemistry B*, Osa/vuosikerta 116, pp. 8131-8138.

Li, X.-L., Zhu, L.-P., Zhu, B.-K. & Xu, Y.-Y., 2011. High-flux and anti-fouling cellulose nanofiltration membranes prepared via phase inversion with ionic liquid as solvent. *Separation and Purification Technology*, Osa/vuosikerta 83, pp. 66-73.

Lutz, H., 2015. *Ultrafiltration for Bioprocessing*. s.l.:Woodhead Publishing.

Mahapatro, A. & Singh, D. K., 2011. Biodegradable nanoparticles are excellent vehicle for site directed in-vivo delivery of drugs and vaccines. *Journal of Nanobiotechnology*, 9:55.

Metsämuuronen, S., 2003. *Critical Flux and Fouling in Ultrafiltration of Proteins, Väitöskirja*. Lappeenranta University of Technology, Chemical Technology: Acta Universitatis Lappeenrantaensis.

Mohammad, A. & Inamuddin, 2012. *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*. s.l.:Spinger.

Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd edition toim. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Muoviteollisuus ry, 2016. *Biomuovit*. [Online]
Saatavilla: http://www.muoviteollisuus.fi/fin/muovitieto/muovit_ja_ymparisto/biomuovit/
[Haettu 3 Huhtikuu 2016].

Nevstrueva, D., Pihlajamäki, A. & Mänttari, M., 2015. Effect of a TiO₂ additive on the morphology and permeability of cellulose ultrafiltration membranes prepared via immersion precipitation with ionic liquid as a solvent. *Cellulose*, Osa/vuosikerta 22, pp. 3865-3876.

Pall Corporation, 2016. *FAQ: General Questions about Membranes for Lab Applications*. [Online]
Saatavilla: <http://www.pall.com/main/laboratory/literature-library-details.page?id=36916>
[Haettu 10 Huhtikuu 2016].

Rakhshan, N. & Pakizeh, M., 2016. The effect of functionalized SiO₂ nanoparticles on the morphology and triazines separation properties of cellulose acetate membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Osa/vuosikerta 34, pp. 51-60.

- Ren, W., 2009. *High-Pressure Phase Equilibria of Ionic Liquids and Compressed Gases for Applications in Reactions and Adsorption Regeneration*. Kansas: s.n.
- Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, Osa/vuosikerta 31, pp. 603-632.
- Sigma-Aldrich, 2016. *1-Ethyl-3-methylimidazolium acetate*. [Online]
 Saatavilla: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/689483?lang=fi®ion=FI>
 [Haettu 7 Huhtikuu 2016].
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D. & Rogers, R. D., 2002. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. 17 Huhtikuu, Osa/vuosikerta 124, p. 4974–4975.
- The University of Waikato, *Plant Structure & Function*. [Online]
 Saatavilla: http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html#cellulose_and_lignin
 [Haettu 7 Huhtikuu 2016].
- Tu-Poly Co, 2012. *Product detail: Bentonite CAS No. 1302-78-9*. [Online]
 Saatavilla: <http://www.tu-poly.com/p481/Bentonite,CAS-No.1302-78-9.html>
 [Haettu 7 Huhtikuu 2016].
- Waheed, S. ym., 2014. Synthesis, characterization, permeation and antibacterial properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes modified with chitosan. *Desalination*, Osa/vuosikerta 351, pp. 59-69.
- Walden, P., 1914, *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de St.-Petersbourg*, 1800
- Welton, T., 2004. Ionic Liquids in Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, Osa/vuosikerta 248, pp. 2459-2477.
- Wikberg Hanne, Maunu Sirkka Liisa, 2003. *Selluloosan monimuotoisuus*. [Online]
 Saatavilla: <http://www.helsinki.fi/kemma/data/kemiaa-kumpulassa/selluloosa.pdf>
 [Haettu 21 Helmikuu 2016].
- Yang, L., Hsiao, W. W. & Chen, P., 2002. Chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoabsorption. *Journal of Membrane Science*, Osa/vuosikerta 197, pp. 185-197.
- Ymparisto.fi, 2013. *Teollisuuden vesistökuormitus*. [Online]
 Saatavilla: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Vesistöjen_ravinnekuormitus_ja_luonnon_huhtouma/Teollisuuden_vesistökuormitus
 [Haettu 29 Maaliskuu 2016].
- Young, T.-H. & Chen, L.-W., 1995. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process. *Desalination*, Osa/vuosikerta 103, pp. 233-247.

LIITTEET

- LIITE I Membraanien puhdasvesivuot
- LIITE II TOC-analyysin mittaustulokset
- LIITE III PSU-membraanien kontaktikulmat

MEMBRAANIEN PUHDASVESIVUOT**Selluloosalla modifioidut PSU-membraanit**

Membraani	PSU-0	PSU-1	PSU-2	PSU-3
Paine, bar	Vuo, L/(m²·h)	Vuo, L/(m²·h)	Vuo, L/(m²·h)	Vuo, L/(m²·h)
0,5	275	76,7	30,9	7,58
1	363	97,3	42,0	9,40
1,5	475	123	53,5	12,5
2	546	147	62,0	15,4
2,5	636	171	74,2	18,7
3	697	193	84,4	22,6

Bentoniitilla modifioidut selluloosamembraanit

Membraani	Selluloosamem- braani	0,2bent (Luxgel)	0,5bent (Luxgel)	0,5bent (Hydro- col)
Paine, bar	Vuo, L/(m²·h)	Vuo, L/(m²·h)	Vuo, L/(m²·h)	Vuo, L/(m²·h)
0,5	5,30	305	120	221
1	6,74	365	137	272
1,5	8,94	423	156	334
2	9,24	468	171	375
2,5	12,2		187	416
3	13,8		201	
3,5	15,6			
4	17,4			
4,5	19,2			
5	20,8			

TOC-ANALYYSIN MITTAUSTULOKSET**Selluloosalla modifioidut PSU-membraanit**

Näyte	Pitoisuus, mg/L
PSU-0, syöttö	57,88
PSI-0, permeaatti	57,82
PSU-1, syöttö	58,45
PSU-1, permeaatti	56,21
PSU-2, syöttö	60,66
PSU-2,permeaatti	60,20
PSU-3, syöttö	67,75
PSU-3, permeaatti	55,38

Bentoniitilla modifioidut selluloosamembraanit

Näyte	Pitoisuus, mg/L
Selluloosamembraani, syöttö	60,96
Selluloosamembraani, permeaatti	27,14
0,2 p- % bentoniitti (Luxgel), syöttö	83,33
0,2 p- % bentoniitti (Luxgel), permeaatti	78,55
0,5 p- % bentoniitti (Luxgel), syöttö	86,72
0,5 p- % bentoniitti (Luxgel), permeaatti	91,07
0,5 p- % bentoniitti (Hydrocol), syöttö	77,25
0,5 p- % bentoniitti (Hydrocol), permeaatti	74,50

PSU-MEMBRAANIEN KONTAKTIKULMAT

Mem- braani	Kontak- tikulma	Mem- braani	Kontak- tikulma	Mem- braani	Kontak- tikulma	Mem- braani	Kontak- tikulma
PSU0-1	83,8	PSU1-1	79,4	PSU2-1	80,6	PSU3-1	71,6
PSU0-2	87,3	PSU1-2	78,7	PSU2-2	68,3	PSU3-2	68,0
PSU0-3	71,4	PSU1-3	81,8	PSU2-3	76,6	PSU3-3	69,2
PSU0-4	88,7	PSU1-4	78,1	PSU2-4	64,5	PSU3-4	69,6
PSU0-5	91,4	PSU1-5	76,4	PSU2-5	77,6	PSU3-5	75,9
PSU0-6	89,2	PSU1-6	74,4	PSU2-6	79,7	PSU3-6	78,1
PSU0-7	82,0	PSU1-7	75,7	PSU2-7	72,8	PSU3-7	81,7
PSU0-8	73,6	PSU1-8	75,7	PSU2-8	71,5	PSU3-8	73,5
PSU0-9	76,6	PSU1-9	75,7	PSU2-9	70,7	PSU3-9	74,2
PSU0-10	68,1	PSU1-10	79,1	PSU2-10	81,1	PSU3-10	76,4
PSU-0	81,2	PSU-1	77,5	PSU-2	74,3	PSU-3	73,8