

Tekniikan kandidaatintyö

**Selluloosamembraanipinnan funktionalisointi
TEMPO-hapetuksella**

Lappeenranta 2018

Perttu Salmi

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Perttu Salmi

**SELLULOOSAMEMBRAANIPINNAN
HAPETUKSELLA**

FUNKTIONALISOINTI

TEMPO-

Kandidaatintyö 2018

Ohjaaja: TkT Arto Pihlajamäki

Tiivistelmä

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Perttu Salmi

Selluloosamembraanipinnan funktionalisointi TEMPO-hapetuksella

Kandidaatintyö

Kevät 2018

28 (+5) sivua, 18 (+1) kuvaa, 1 (+10) taulukkoa ja 2 liitettä

Työn ohjaaja ja tarkastaja: TkT Arto Pihlajamäki

Hakusanat: Selluloosamembraani, TEMPO, funktionalisointi, pinnanvaraus, FTIR

Selluloosan nanofibrillien erotukseen on käytetty jo vuosia TEMPO-hapetusta. Hapetuksessa selluloosan alkoholiryhmät hapettuvat karboksyyliyhmiiksi. Tutkituimmat menetelmät selluloosan TEMPO-hapetukseen ovat TEMPO/NaBr/NaClO ja TEMPO/NaClO/NaClO₂ -menetelmät. TEMPO-hapetusta selluloosamembraaniin ei ole ennen tutkittu ja orgaanisten ryhmien hapettuminen voi tuoda uusia ominaisuuksia membraanille.

Tässä työssä TEMPO-hapetettiin kaupallista regeneroidusta selluloosasta tehtyä membraania TEMPO/NaBr/NaClO -menetelmällä. Hapetuksen seurauksena membraanin tulisi varautua negatiivisesti. Eri hapetukseen vaikuttavien parametrien, kuten aineiden konsentraation ja hapetusajan, vaikutusta membraaniin tutkittiin eri analyysimenetelmillä. TEMPO-hapetuksella saatiin selluloosamembraanin pinta varautumaan negatiivisesti. Membraanin muut ominaisuudet kuitenkin muuttuivat hapetuksen aikana.

Sisällysluettelo

SYMBOLILUETTELO.....	4
LYHENNELUETTELO	5
KIRJALLISUUSOSA.....	6
1 JOHDANTO	6
2 SELLULOOSA.....	7
2.1 SELLULOOSAMEMBRAANIT.....	7
3 ULTRASUODATUS.....	8
4 TEMPO-HAPETUS	9
KOKEELLINEN OSA.....	10
5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	10
5.1 KÄYTETYT MATERIAALIT.....	10
5.1.1 SELLULOOSAMEMBRAANI.....	11
5.2 MENETELMÄT.....	11
5.2.1 HAPETUS.....	11
5.2.2 ANALYYSIT	12
5.3 KÄYTETYT YHTÄLÖT.....	17
6 TULOKSET	18
7 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	26
KIRJALLISUUSVIITTEET.....	27
LIITTEET	28

SYMBOLILUETTELO

A	kahden pinnan välisen alueen poikkileikkaus, m
a	membraanin pinta-ala, m ²
c	konsentraatio, mg/L
G	liuoksen johtokyky, $\mu\text{S}/\text{cm}$
J	puhdasvesivuo, L/(m ² *h)
L	kahden pinnan välisen alueen pituus, m
l_{str}	virtausvirta, A
m_v	veden massa, g
p	paine, bar
R	retentio, %
t	aika, h
T	lämpötila, °C
V	permeaatin tilavuus, L
ε	elektrolyyttiliuoksen dielektrisyysvakio, -
ζ	zeta-potentiaali, V
η	viskositeetti, kg/(m*s)

LYHENNELUETTELO

FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektrometri, Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
IC	Epäorgaaninen hiili, Inorganic Carbon
IEP	Isoelektrinen piste
MWCO	Moolinen katkaisukoko, Molecular Weight Cut-Off
PEG	Polyeteeniglykoli
TC	Kokonaishiili, Total Carbon
TEMPO	2,2,6,6 –tetrametyyli-1-piperidiinioksyyli
TOC	Orgaaninen kokonaishiili, Total Organic Carbon

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Maapallon resurssien vähenemisen takia on nykypäivänä erityisen tärkeää hyödyntää uusiutuvia luonnonvaroja. Yksi näistä tärkeistä uusiutuvista luonnonvaroista on selluloosa. Selluloosaa on runsaasti saatavilla maailmassa ja suurin osa teollisuuden selluloosasta tulee puu- ja paperiteollisuudesta. Selluloosalla on hyvin monta eri käyttökohdetta teollisuudessa. Selluloosamembraanit ovat yleensä ultrasuodatusmembraaneja, joita voidaan käyttää moniin tarkoituksiin, kuten esimerkiksi paperiteollisuuden prosessivesien suodatukseen.

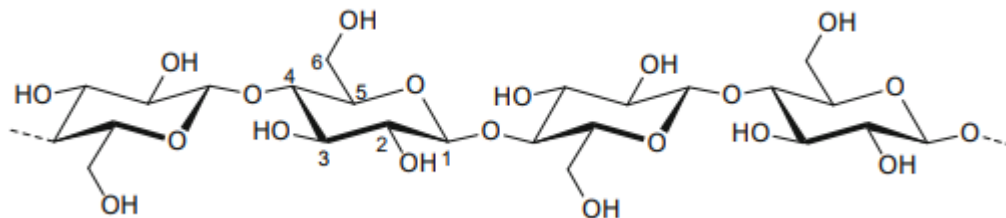
Selluloosan TEMPO-hapetusta käytetään yleisesti selluloosan nanofibrillien erottamiseksi toisistaan. Kun nanofibrillejä erotetaan, hapetetaan koko selluloosamassa, jolloin selluloosa menettää muotonsa. Samalla selluloosan alkoholiryhmät hapettuvat karboksyyliyhmiiksi. (Isogai et al. 2011) Pelkän pinnan hapetusta tai selluloosamembraanin TEMPO-hapettamista ei olla vielä tutkittu. Haasteena on, että saadaan vain pinnan OH-ryhmät hapettumaan ilman, että selluloosaa kuluu membraanin pinnalta. Samalla kun selluloosamembraanin pinta hapettuu, se myös varautuu negatiivisesti.

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on TEMPO-hapetuksella saamaan membraani varautumaan negatiivisesti. Tähän pyritään muuttamalla hapetukseen liittyviä parametreja, kuten aineiden määriä ja hapetusaikaa. Näin tehty pinnan funktionalisointi voi tuoda uusia käyttökohteita selluloosamembraaneille ja esimerkiksi pinnan varautuminen voi parantaa nykyistä proteiinien tai muiden varautuneiden molekyylien erotusta. Tämä työ sisältää kirjallisuus- ja kokeellisen osan. Kirjallisuusosassa esitetään selluloosamembraanin toiminta, sekä ultrasuodatuksen ja TEMPO-hapetuksen periaatteet. Kokeellisessa osassa selluloosamembraania TEMPO-hapetetaan eri reaktio-olosuhteissa ja hapetuksen vaikutuksia membraaniin tutkitaan erilaisilla analyysimenetelmillä.

2 SELLULOOSA

Selluloosa on maapallon yleisin luonnon polymeeri (Klem et al. 2005). Sitä esiintyy maapallolla esimerkiksi mineraaleissa ja kasveissa. Suurin osa luonnon selluloosasta on kasveissa, noin 40–50 painoprosenttia puusta on selluloosaa. Ihminen on hyödyntänyt selluloosaa jo satoja vuosia. (Schubert et al. 200) Selluloosasta voidaan tehdä esimerkiksi paperia, tekstiileitä tai lääkeaineita (Isogai et al. 2011).

Selluloosa on polysakkaridi, joka koostuu pitkäketjuisista, tuolikonformaatioissa olevista, β -D-glukopyranoosiketjuista. Nämä ketjut ovat sitoutuneet toisiinsa glykosidisidoksin ja niiden pituudet ovat 500–15 000 nanometriä. Ketjujen toisessa päässä on glykosidisidoksen anomeerinen hiili ja toisessa päässä on D-glukopyranoosi osa. Selluloosaketjut voivat muodostaa vetysidoksia ketjujen sisällä ja toisten ketjujen kanssa. Ketjunsisäisiä vetysidoksia muodostaa ketjun C3:n happiatomi ja C6:n OH-ryhmä. (Orlando 2016)



Kuva 1 Selluloosamolekyylin toistuva rakenne. (Orlando 2016)

2.1 SELLULOOSAMEMBRAANIT

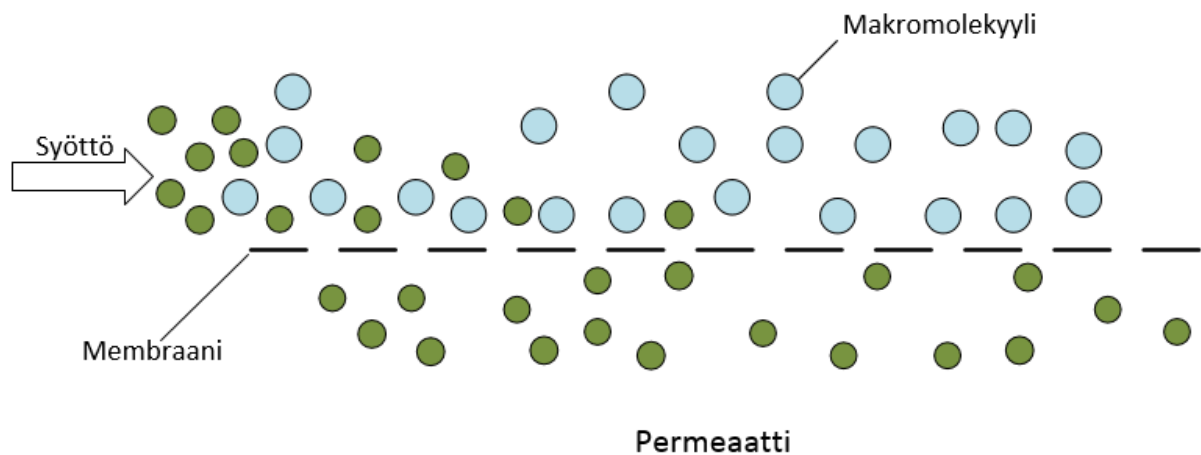
Membraaneja käytetään erilaisissa puhdistus- ja erotusprosesseissa. Selluloosan vetysidoksien takia selluloosasta tehdyt membraanit eivät liukene moniin yleisiin liuottimiin ja siksi niitä voidaan käyttää muiden membraanien sijasta prosesseissa, joissa käytetään orgaanisia liuottimia. (Sukma & Culfaz-Emecen 2018)

Selluloosa-asetattimembraanit ovat kestäviä ja helppoja tehdä verrattuna nykyaikaisiin komposiittimembraaneihin. Membraaneissa asetylointiaste, eli membraanissa olevan

asetyleenin määrä, vaikuttaa sen ominaisuuksiin. Esimerkiksi membraanin permeabiliteetti pienenee huomattavasti, kun siinä on enemmän asetyyliä. Permeabiliteetti kuvaa diffuusiota membraanin läpi. Monissa kaupallisissa membraaneissa asetaattia on noin 40 painoprosenttia. Selluloosamembraaneja käytetään ultrasuodatuksessa ja nanosuodatuksessa. Selluloosa-asetaatimembraaneja on käytetty jo kauan esimerkiksi vesien puhdistuksessa. (Baker 2012)

3 ULTRASUODATUS

Ultrasuodatuksessa ajavana voimana toimii paine ja se kuuluu samoihin suodatusmenetelmiin kuin mikro- ja nanosuodatus. Teoriassa ultrasuodatuksessa makromolekyylit (suuremmat kuin 0,001–0,02 μm) eivät läpäise membraania ja vain niitä pienemmät molekyylit muodostavat permeaatin, eli membraanin läpäisseen aineksen. Käytännössä myös membraanin materiaali vaikuttaa hieman retentioon, eli siihen kuinka paljon syötöstä ei läpäise membraania. (Cheryan 1998)

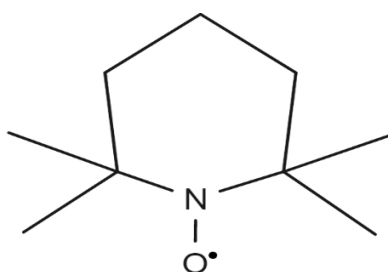


Kuva 2 Ultrasuodatusmembraanin periaate. Syötöstä membraanin läpäisee vain makromolekyylejä pienemmät molekyylit.

Ultrasuodatuksessa käytetään yleisesti erilaisia huokoisia polymeerisiä membraaneja, kuten selluloosa-asetaatti- tai polysulfonimembraaneja. Teollisuudessa ultrasuodatusta hyödynnetään esimerkiksi vesien puhdistuksessa ja elintarviketeollisuudessa. (Mulder 1996)

4 TEMPO-HAPETUS

TEMPO-hapetusta käytetään, muiden nitroksyyli-radikaalien tavoin, karbohydraattien primäärialkoholiryhmien selektiiviseen hapetukseen. Selektiivisessä hapetuksessa vain tiettyjä alkoholiryhmiä hapetetaan. (de Nooy et al. 1994). 2,2,6,6 –tetrametyyli-1-piperidiinioksyyli (TEMPO) on stabiili yhdiste (de Nooy et al. 1995).

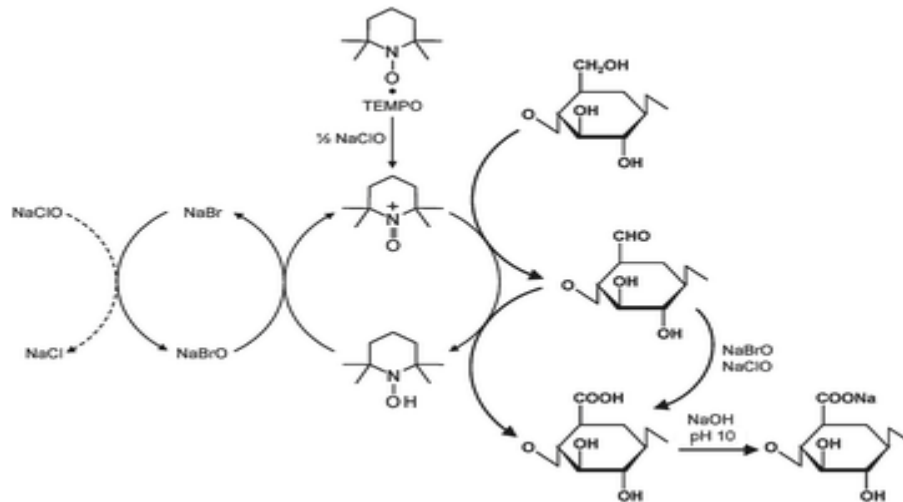


Kuva 3 TEMPO:n rakennekaava. (Isogai et al. 2011, muokattu)

TEMPO-hapetusta käytetään myös selluloosan nanofibrillien erotukseen (Isogai et al. 2007). Nanofibrillit ovat alle 100 nm leveitä kuituja (Isogai et al. 2011). Ennen nanofibrillejä erotettiin selluloosasta mekaanisesti, mutta se on vienyt paljon energiaa, koska fibrillit ovat sitoutuneet toisiinsa useilla vetysidoksilla kasvien soluseinässä (Lepoutre et al. 1976). TEMPO-hapetukseen ei vaadita ulkoista energiaa. TEMPO-hapetuksella erotetut nanofibrillit ovat yleensä noin 3–4 nm leveitä (Isogai et al. 2007).

Käytetyimmät menetelmät selluloosan hapettamisessa ovat TEMPO/NaBr/NaClO ja TEMPO/NaClO/NaClO₂ -menetelmät (Isogai et al. 2011). Näissä menetelmissä hapetetaan selluloosan primääriset alkoholiryhmät karboksyyli-ryhmiksi. Tässä työssä selluloosaa hapetettiin TEMPO/NaBr/NaClO -menetelmällä. Optimiolosuhteet hapetukselle TEMPO/NaBr/NaClO -menetelmällä ovat huoneenlämpötila, ilmanpaine, (Isogai et al. 2007) ja vesiliuoksen pH 10.8 (Sun et al. 2005). Liuoksen pH pidetään yli 10:ssä lisäämällä NaOH:a. Kuitenkin tällä menetelmällä selluloosaan jää aldehydiryhmä, jotka vaikuttavat hapetetun selluloosan stabiiliuteen ja erotteluun (Henriksson et al. 2007; Saito & Isogai 2004).

Hapetuksen alussa muodostuu hypobromihapoketta (HBrO), kun NaBr reagoi NaClO:n kanssa vedessä. Tämä HBrO reagoi edelleen TEMPO:n kanssa muodostaen positiivisesti varautuneen TEMPO⁺-ionin, joka edelleen reagoi selluloosan C6-primäärisien alkoholiryhmien kanssa muodostaen aldehydiryhmä. Aldehydiryhmät reagoivat veden ja HBrO:n kanssa hapettuen karboksyyliiryhmiksi. (Sun et al. 2005)



Kuva 4 Selluloosan primäärisien OH-ryhmien hapettuminen COOH-ryhmiksi TEMPO/NaBr/NaClO -hapetuksessa vedessä. (Isogai et al. 2010, muokattu)

KOKEELLINEN OSA

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

5.1 KÄYTETYT MATERIAALIT

Hapetuksessa käytetty TEMPO oli Arco Organics:n valmistamaa 98% 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiinioksyylia. Kiinteä TEMPO (1,56 g) liuotettiin litraan vettä, jolloin saatiin 10 mmol liuos. Kiinteä NaBr (VWR) (1,03 g) liuotettiin litraan vettä 10 mmol liuokseksi. NaClO oli Alfa Aesar:n liuosta, jossa on 11-15 % vapaata klooria. Liuos laimennettiin 10 mmol:ksi NaClO:n suhteen.

5.1.1 SELLULOOSAMEMBRAANI

Työssä käytettiin kaupallista Alfa Laval:n RC70PP selluloosamembraania, jonka katkaisukoko (MWCO) on 10 000 daltonia. Katkaisukoko kertoo sen moolimassan, jota suurempia molekyylejä membraani läpäisee alle 10 %. RC70PP on tehty regeneroidusta selluloosasta ja sen tukimateriaali on polypropeenaa. RC70PP toimii hyvin monipuolisissa olosuhteissa (1-10 pH, 1-10 bar ja 5-60 °C) (Alfa Laval 2017). Membraani esikäsiteltiin huuhtelemalla sitä lämpimällä vedellä ja lopuksi puhtaalla vedellä. Tämä käsittely poisti membraanin pinnasta glyserolikerroksen, joka suojaa membraanin selluloosaa pitäen sen kosteana.

5.2 MENETELMÄT

5.2.1 HAPETUS

Selluloosamembraaneja hapetettiin TEMPO-hapetuksella Amicon-kennossa (Merck Amicon® Stirred Cell 400 mL) eri reaktio-olosuhteissa (Taulukko I). Halutut määrät TEMPO:a ja NaBr:a lisättiin veteen, ja liuoksen pH-arvoa aloitettiin mittaamaan pH-mittarilla (Metrohm 744 pH Meter). Hapetuksen aloittamiseksi liuokseen lisättiin NaClO:a ja liuoksen pH säädettiin haluttuun arvoon NaOH:lla. Hapetus lopetettiin lisäämällä liuokseen etanolia.

Kokeita suoritettiin hapetukseen vaikuttavien parametrien tutkimiseksi. Kokeessa 1 sovellettiin Saito et al. (2007) tutkimuksessa esitettyjä aineiden konsentraatioita, 0,1 mmol TEMPO:a, 1 mmol NaBr:a ja 1,3-5,0 mmol NaClO:a yhtä selluloosagrammaa kohden. Aineiden konsentraatioita laimennettiin, sillä membraanissa oleva selluloosamäärä on pienempi kuin 1 g. Kokeessa 2 tutkittiin, kuinka membraanin rakenne muuttuu liuoksessa, jossa vain pH on nostettu NaOH:lla. Kokeissa 3-5 tutkittiin eri hapetusparametrien vaikutusta. Kokeessa 3 lisättiin NaClO:a, kokeessa 4 pidennettiin hapetusaika kahteen tuntiin ja kokeessa 5 lisättiin TEMPO:a. Koe 1 toistettiin uudelleen kokeissa 6, 9 ja 10. Kokeiden tarkoituksena oli saada samat tulokset kokeen toistettavuuden kannalta.

Membraanin selluloosan mahdollista kulumista tutkittiin kokeessa 7, jossa kaikkien aineiden konsentraatioita ja hapetusaikaa pienennettiin. Membraani saattaa myös kulua liian korkean pH-

arvon takia. Valmistajan mukaan membraania voi käyttää pH 10:een asti ja hapetus tehdään pH:ssa ~10,7. Kokeessa 8 hapetukseen käytettävän liuoksen pH:ta ei nostettu NaOH:lla.

Kokeiden tarkat hapetusolosuhteet on esitetty taulukossa I.

Taulukko I Suoritettujen kokeiden olosuhteet. Kaikissa kokeissa käytettiin Alfa Laval RC70PP membraania, jonka pinta-ala oli 41,8 cm². Kokeissa sekoitusnopeus oli 250 rpm ja lämpötilana huoneenlämpötila.

Koe	T, °C	V(vesi), ml	c(TEMPO), mmol	c(NaBr), mmol	c(NaClO), mmol	t, h	pH, -
1	21,7	100	0,01	0,1	0,5	1	10,9–10,6
2	21,9	100	-	-	-	1	10,7–10,5
3	21,7	100	0,01	0,1	1	1	10,7–10,3
4	21,6	100	0,01	0,1	0,5	2	10,7–10,3
5	22,2	100	0,02	0,1	0,5	1	10,7–10,4
6	21,9	100	0,01	0,1	0,5	1	10,7–10,4
7	21,5	100	0,005	0,05	0,25	0,5	10,7–10,4
8	21,9	100	0,005	0,05	0,25	1	9,7–7,0
9	21,9	100	0,01	0,1	0,5	1	10,9–10,6
10	21,7	100	0,01	0,1	0,5	1	10,7–10,5

5.2.2 ANALYYSIT

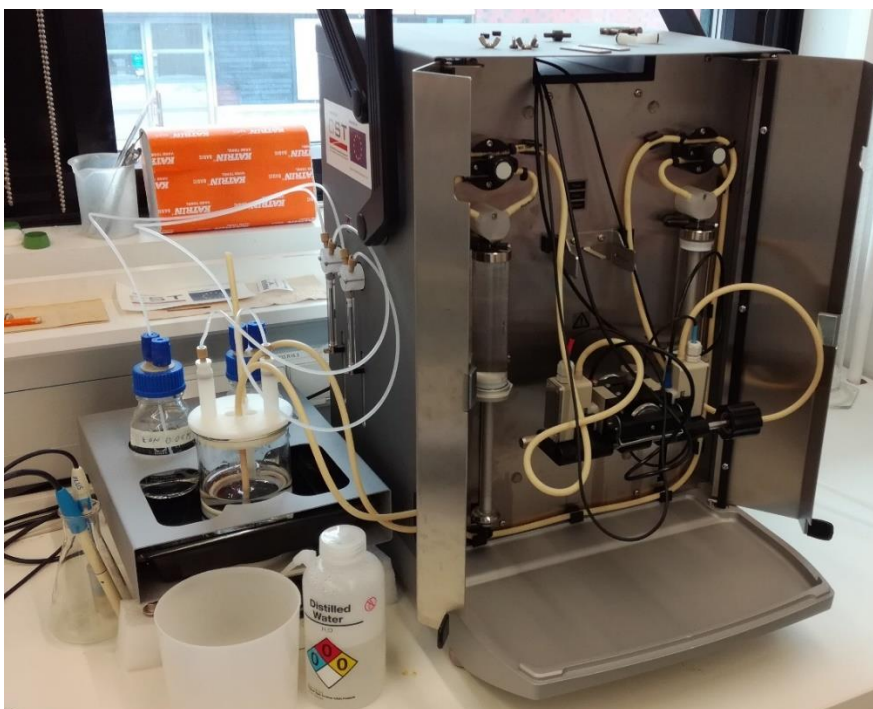
Selluloosan kuluminen membraanin pinnalta voidaan määrittää mittaamalla membraanin puhdasvesivuo ennen ja jälkeen hapetuksen. Membraania paineistettiin ensin 30 minuuttia 4 bar paineessa, jotta uuden membraanin permeaatin puhdasvesivuo vakiintuisi. Tämän jälkeen vuota mitattiin nostamalla painetta 0,6 bar painevälillä 0,6–3,6 bar ja mittaamalla kolmessa minuutissa membraanin läpäisseen veden massa. Puhdasvesivuot laskettiin mittauspisteistä yhtälöllä (1). Kun puhdasvesivuot kuvataan muuttuneen paineen funktiona, saadaan kuvaajaan sovitetun suoran kulmakertoimesta membraanin permeabiliteetti.



Kuva 5 Membraanin paineistuksessa, puhdasvesivuon mittaamisessa ja hapetuksessa käytetty laitteisto. 1 paineensäätö, 2 lämpötilamittari, 3 Amicon-kenno, 4 sekuntikello, 5 permeaatinkeräysastia, 6 sekoituksen- ja lämpötilansäätö, 7 vaaka.

Selluloosamembraanissa syntyneet ryhmät voidaan havaita membraanin negatiivisella varautumisella. Työssä käytettiin Anton Paar GmbH:n SurPASS pinnanvarausanalysointilaitetta, johon syötetään noin 1mM KCl-liuos, jonka pH on säädetty yli seitsemään KOH:lla. Liuos virtaa kahden näytepalan (2 * 1 cm) välistä eri pH-arvoissa paine-eroilla 0 – 200 mbar. Laite mittaa syntyvää virtausvirtaa, josta se laskee näytteen pinnan zeta- eli elektrokinettisen potentiaalinyhtälöllä (2). Zeta-potentiaali kertoo näytteen pinnanvarauksen. Zeta-potentiaalimittauksista käytetään paljon emulsioiden ja vaahtojen tasapainon ymmärtämiseksi. Menetelmää voidaan myös käyttää neste-kiintoaine -pintojen desorptio- ja adsorptioprosesseihin. Mittauksessa otetaan huomioon vain näytteen pinta, eikä sen muilla kerroksilla ole merkitystä.

Zeta-potentiaaliin vaikuttaa eniten liuoksen pH-arvo, kun zeta-potentiaali on 0 mV, on siinä pH:ssa aineen isoelektrinen piste eli IEP. Muita zeta-potentiaaliin vaikuttavia tekijöitä ovat nesteen ionivahvuus (potentiaali pienenee vahvuuden noustessa) sekä kiintoainepinnan koko, huokoisuus ja sähkönjohtokyky. (Luxbacher 2014)



Kuva 6 Zeta-potentiaalin mittauksissa käytetty pinnanvarausmittari Anton Paar GmbH SurPASS Electrokinetic Analyzer, jossa kiinnitettynä säädettäväväli -yksikkö.

Fourier-muunnos infrapunaspektrometrillä (FTIR) voidaan selvittää aineessa olevia orgaanisia rakenteita. Ennen FTIR-analyysia selluloosamembraani kuivattiin eksikaattorissa. FTIR:n menetelmä perustuu molekyylien värähtelyyn, kun niihin säteilytetään energiaa. Fourier Transform -spektrometri mittaa sähkömagneettisen säteilyn interferenssiä ja tästä interferenssistä muunnetaan spektri matemaattisella Fourier muunnoksella (Hart et al. 2003). IR-spektrometreilla kiintoaineita analysoidaan yleisesti vaimentunut kokonaisheijastussuhde -menetelmällä (ATR, Attenuated Total Reflection). ATR-menetelmässä kiinteä näyte asetetaan kiteen päälle ja siihen ohjataan IR-säde, joka tunkeutuu näytteeseen ja vaimenee. Tässä työssä käytetyssä FTIR-spektrometrissä (PerkinElmer Frontier FT-IR Spectrometer) oli UATR-

lisälaite (Universal Attenuated Total Reflection), joka helpottaa kiinteiden aineiden analysointia (PerkinElmer 2008). Kaikkia näytteitä painettiin UATR:n kidettä vasten aina vakiovoimalla.



Kuva 7 Näytteiden analysoinnissa käytetty PerkinElmer Frontier FT-IR Spectrometer, jossa on kiinnitetty UATR-lisälaite.

Orgaaninen kokonaishiili -mittausta (TOC, Total Organic Carbon) käytetään selvittämään aineen orgaanisten ryhmien hiilen määrä. Laitteella voidaan myös mitata kokonaishiili (TC, Total Carbon), joka ottaa huomioon aineen epäorgaanisissa ryhmissä olevat hiilet (IC, Inorganic Carbon). Analyysissa laite hapettaa nestemäisen näytteen orgaanisen hiilen hiilidioksidiksi, mittaa syntyneen hiilidioksidin määrän ja ilmoittaa tuloksena näytteen hiilikonsentraation. Yleensä TOC mitataan vähentämällä epäorgaaninen hiili kokonaishiilimäärästä: $TOC = TC - IC$. (Ritchie 2008) Menetelmällä ei voida määrittää mitä orgaanisia yhdisteitä näyte sisältää, vaan se laskee näytteessä olevan hiilen määrän. Tässä työssä TOC-mittausta käytettiin mittaamaan membraanin retentiota ja näin havainnoimaan membraanin huokoskoon muuttumista. Liuos, jossa oli 200 ppm polyetyleeniglykolia (PEG) (8000 g/mol), suodatettiin membraanin läpi 3 bar:ssa ja permeaattia kerättiin noin 20 g analyysia varten. Permeaatti kerättiin ennen ja jälkeen hapetuksen kokeissa 3, 4 ja 6. Yhtälöllä (3) laskettiin tehdyn liuoksen,

eli syötön, ja membraanin permeaatin hiilipitoisuuksista membraanin retentiot moolimassan osalta.



Kuva 8 Membraanin retention mittauksessa käytetty Shimadzu TOC-L, jossa kiinni TNM-L-lisälaite, sekä ASI-L-autosampler.

5.3 KÄYTETYT YHTÄLÖT

Puhdasvesivuo membraanin permeabiliteetin määrittämiseksi saadaan yhtälöllä

$$J = \frac{V}{a \cdot t} \quad (1)$$

jossa	J	puhdasvesivuo, L/(m ² h)
	V	permeaatin tilavuus, L
	a	membraanin pinta-ala, m ²
	t	aika, h.

Pinnanvarausmittari laskee näytteen pinnan zeta-potentiaalin virtausvirta-datasta käyttäen Helmholtz-Smoluchowski -yhtälöä

$$\zeta = \frac{dl_{str}}{d\Delta p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{A} \quad (2)$$

jossa	ζ	zeta-potentiaali, V
	l_{str}	virtausvirta, A
	p	paine, bar
	η	viskositeetti, kg/(m*s)
	ε_0	tyhjiön permeabiliteetti, -
	ε	elektrolyyttiliuoksen dielektrisyysvakio, -
	L	kahden pinnan välisen alueen pituus, m
	A	kahden pinnan välisen alueen poikkileikkaus, m.

Yhtälöä (2) voidaan käyttää vain silloin kun tiedetään virtauskanavan tarkat mitat ja nesteen virtausnopeus (Luxbacher 2014).

Membranin retentiot orgaanisen kokonaishiili -analyysin tuloksista lasketaan yhtälöllä

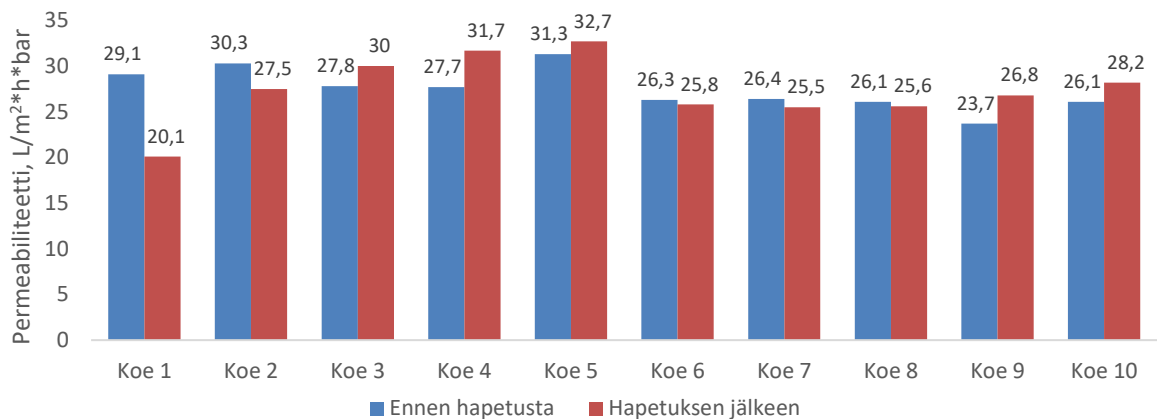
$$R = 1 - \frac{c(C,permeaatti)}{c(C,syöttö)} \cdot 100 \% \quad (3)$$

jossa R retentio, %

$c(C)$ hiilen konsentraatio, mol/L.

6 TULOKSET

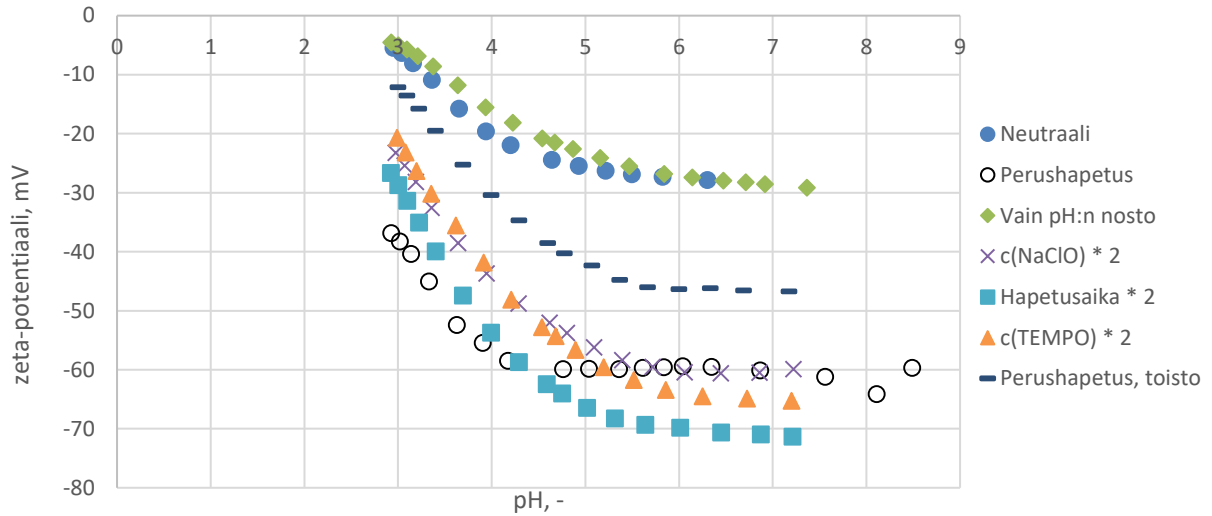
Kokeissa käytetyn selluloosamembraanin yhtälöllä (1) lasketuista puhdasvesivuosta määritetyt permeabiliteetit ennen ja jälkeen hapetuksen on esitetty kuvassa 9. Puhdasvesivuomittauksen tarkka data kullekin kokeelle on liitteessä I.



Kuva 9 Alfa Laval RC70PP -membranin yhtälöllä (1) lasketut permeabiliteetit ennen ja jälkeen hapetuksen eri kokeissa. Kaikkien kokeiden membraaneja painestettiin ennen vuomittauksia 30 min 4 bar:ssa. Kokeet suoritettiin huoneenlämmössä.

Kokeessa 1 membranin permeabiliteetti pieneni huomattavasti (9 L/m²·h·bar). Myös kokeissa 2, 6, 7 ja 8 membranin permeabiliteetti pieneni hieman, mutta permeabiliteetin muutos ei ole merkittävä. Vahvemmissa hapetusolosuhteissa membranin permeabiliteetti kasvaa. Todennäköisesti siis membranin selluloosakerros liukenee enemmän, kun aineiden konsentraatioita kasvatetaan tai membraania hapetetaan pidempään.

Kokeiden 1–6 sekä neutraalin membranin pinnanvarausmittarilla mitatut zeta-potentiaalit eri pH-arvoilla on esitetty kuvassa 10.



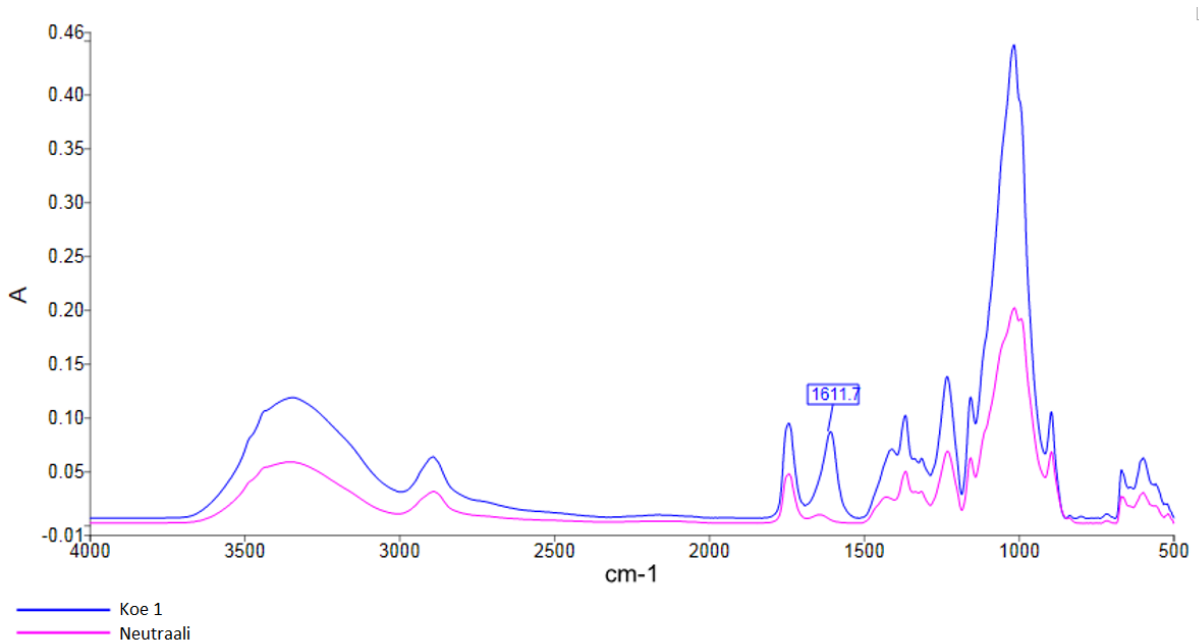
Kuva 10 Eri kokeiden selluloosamembraanin zeta-potentiaali eri pH-arvoissa. Käytetty laite oli Anton Paar SurPass Electrokinetic Analyzer. Nesteen paine mittauksessa oli 200 mbar. Kaikkia membraaneja paineistettiin 30 min, 4 bar:ssa ennen hapetusta. Kokeiden tarkat hapetusolosuhteet on esitetty taulukossa I.

TEMPO-hapettaminen tekee membraanin pinnanvarauksen selvästi negatiivisemmaksi kuin neutraalin membraanin. Kokeessa 2 tehty vain pH:n nosto ei vaikuta merkittävästi membraanin pinnanvaraukseen verrattuna neutraaliin membraaniin.

Eri hapetusparametrien muuttaminen vaikuttaa vain vähän membraanin pinnanvaraukseen. Teorian mukaan hapetetun membraanin zeta-potentiaali poikkeaa vahvempien hapetusolosuhteiden zeta-potentiaaleista suuremmissa pH-arvoissa noin +10 mV ja pH 3:ssa zeta-potentiaali on negatiivisempi kuin muiden kokeiden. Suurimman negatiivisen varauksen saavuttanee kasvattamalla membraanin hapetusaikaa (koe 4). Vaikka kokeen 6 hapetus on tehty samoilla konsentraatioilla kuin kokeessa 1, on sen pinnanvaraus huomattavasti vähemmän negatiivinen kuin kokeen 1. Tämä voi selittyä, sillä etteivät kemikaalit ole säilyneet kunnolla, vaan ajan kuluessa esimerkiksi TEMPO:n rakenne vesiliuoksessa on hajonnut. Myöskin pH-arvo hapetuksessa oli hieman pienempi kuin kokeessa 1, mutta muut samassa pH-arvossa tehtyjen kokeiden membraanit ovat varautuneet negatiivisemmin.

Kaikkia membraaninäytteitä analysoitiin FTIR-spektrometrillä, jolloin saatiin selville, oliko näytteen molekyyli rakenne muuttunut käsittelyn aikana ja syntyikö membraaniin haluttuja

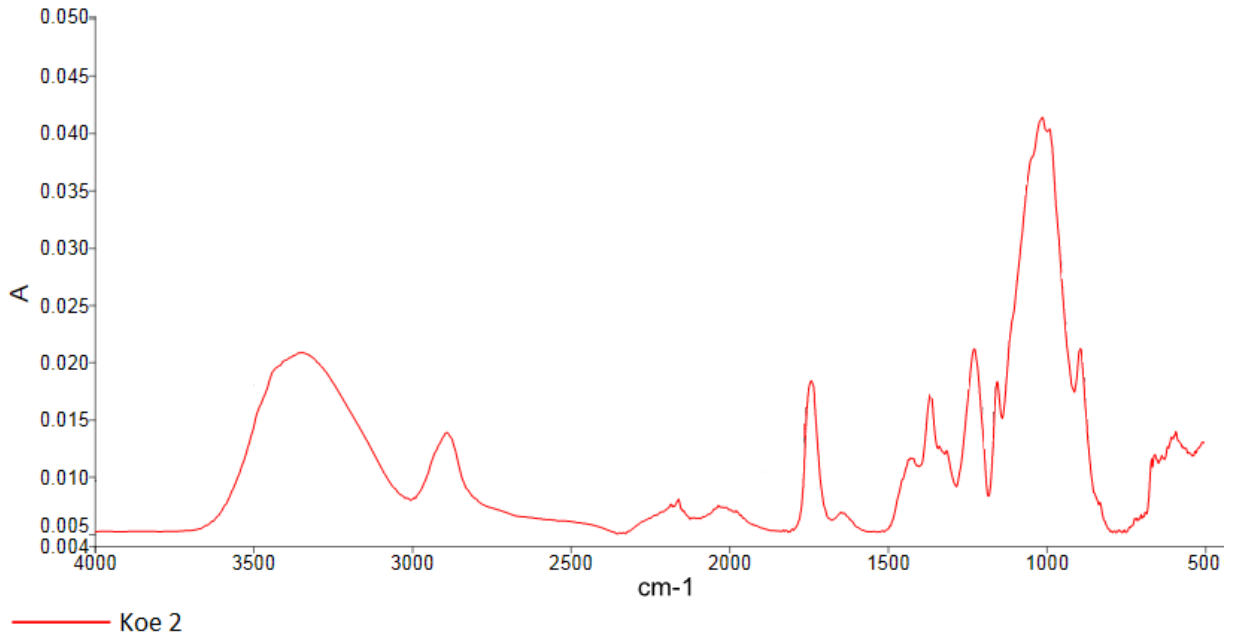
karboksyyliiryhmiä. Kokeen 1 FTIR-spektri verrattuna neutraalin membraanin FTIR-spektriin on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11 Neutraalin näytteen ja kokeen 1 näytteen optimoidut FTIR-spektrit, joissa mitattu absorbanssia. Kokeen 1 näytettä hapetettiin 1 h (0,01 mmol TEMPO, 0,1mmol NaBr ja 0,5 mmol NaClO). Spektreille on tehty laitteiston Data-Tuneup. Spektriin on merkitty C=O -ryhmän karakteristinen piikki.

Kuvasta 11 huomataan, että neutraalilla näytteellä on vain pieni piikki aaltoluvulla ~1600 1/cm, kun taas kokeen 1 näytteellä piikki on selvästi suurempi. Pelkästään kyseinen piikki syntyy C=O -ryhmien värähtelystä. (Hart et al. 2003). Neutraalissa näytteessä piikki voi aiheutua regeneroituun selluloosaan jääneestä asetaatista.

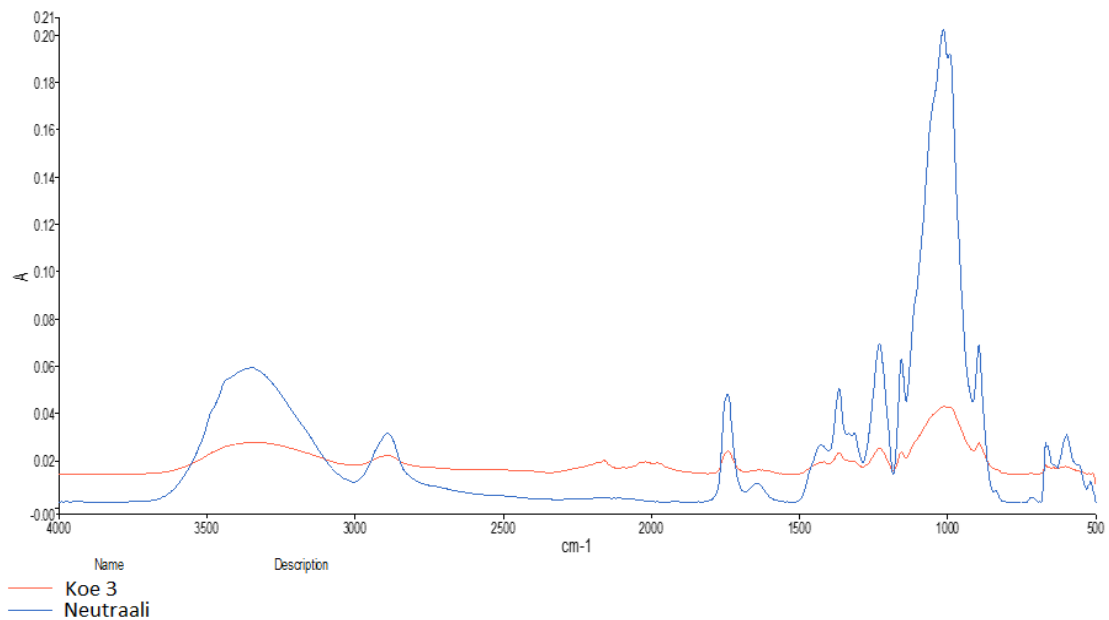
Vain pH:n noston (koe 2) vaikutus membraanin molekyyliarakenteeseen on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12 Kokeen 2 näytteen optimoitu FTIR-spektri. Kokeessa 2 membraania pidettiin 1 h vesiliuoksessa, jonka pH oli nostettu 10,6:een NaOH:lla.

Kuvasta 12 nähdään, että pelkän pH:n nostaminen ei muodosta selluloosaan karboksyyliiryhmiä.

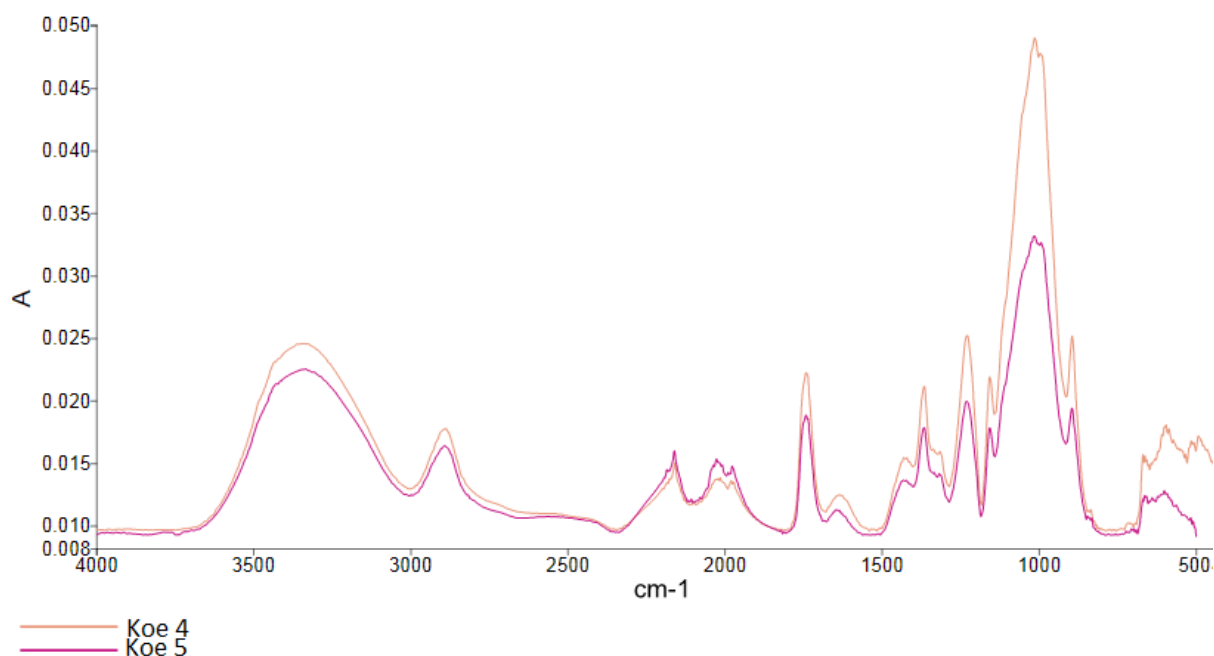
Neutraalin membraanin ja kokeen 3 membraanin FTIR-spektrit on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13 Neutraalin näytteen ja kokeen 3 näytteen optimoidut FTIR-spektrit. Kokeessa 3 hapetuksessa lisättiin NaClO:ta kaksinkertainen määrä teoriaan verrattuna.

Kun membraania hapetettiin kaksinkertaisessa määrässä NaClO:a (koe 3), varautui membraani hyvin samalla tavalla kuin alemmassa NaClO-konsentraatiossa (kuva 14). Kuitenkin näytteen spektri on heikompi kuin neutraalin näytteen, mikä voisi tarkoittaa sitä, että NaClO:n lisäys on liuottanut selluloosakerrosta membraanissa.

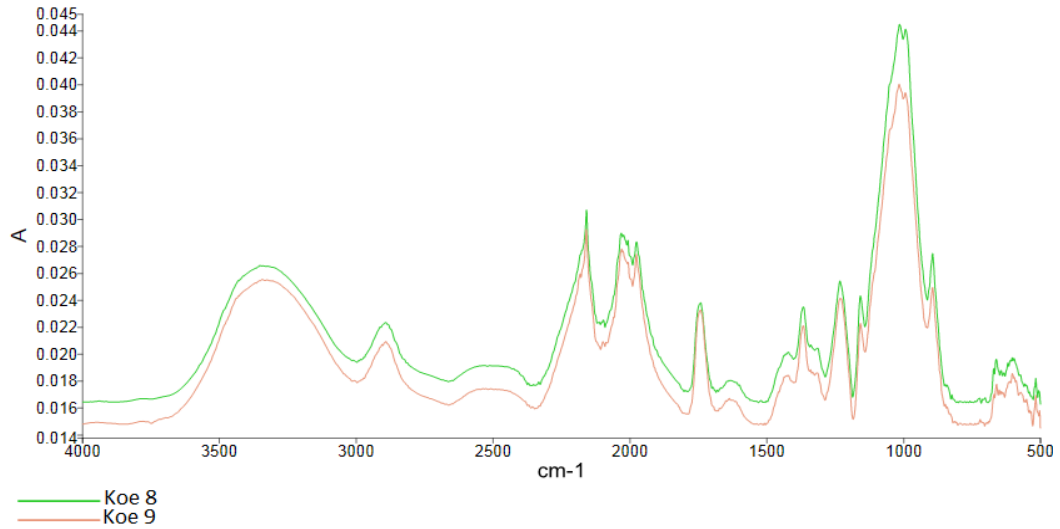
Kokeiden 4 ja 5 FTIR-spektrit ovat samankaltaisia kuin kokeen 3 (Liite II). Kokeiden 4 ja 5 FTIR-spektrien vertailu on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14 Kokeiden 4 ja 5 näytteiden optimoidut FTIR-spektrit, jossa mitattu absorbanssia. Kokeen 1 näytettä hapetettiin 1 h (0,01 mmol TEMPO, 0,1mmol NaBr ja 0,5 mmol NaClO). Spektreille on tehty laitteiston Data-Tuneup.

Spektreihin on tullut piikkejä aaltoluvuille $\sim 1900\text{--}2200$ $1/\text{cm}$, jotka esiintyvät heikosti jo kokeen 2 spektrissä (kuva 12). Nämä piikit saattavat syntyä membraanin kulumisesta. Piikit syntyvät luultavammin epäsymmetrisistä hiili-hiili -kolmoissidoksista $\text{C}\equiv\text{C}$, alleeniryhmästä $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ tai keteeniryhmästä $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (Harwood & Moody 1989).

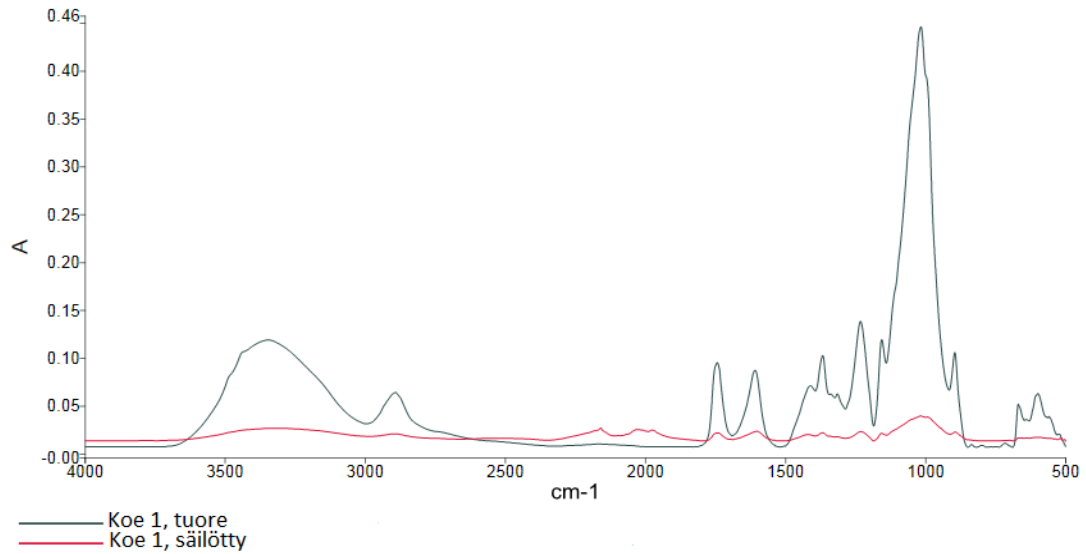
Membraanin molekyyliarakenteen muutos pH:n noston takia tutkittiin kokeessa 8. Kuvassa 15 on esitetty kokeen 8 ja kokeen 9 FTIR-spektrit.



Kuva 15 Kokeiden 8 ja 9 optimoidut spektrit. Kokeessa 9 membraani hapetettiin teorian mukaisesti ja kokeessa 8 ei nostettu pH:ta NaOH:lla.

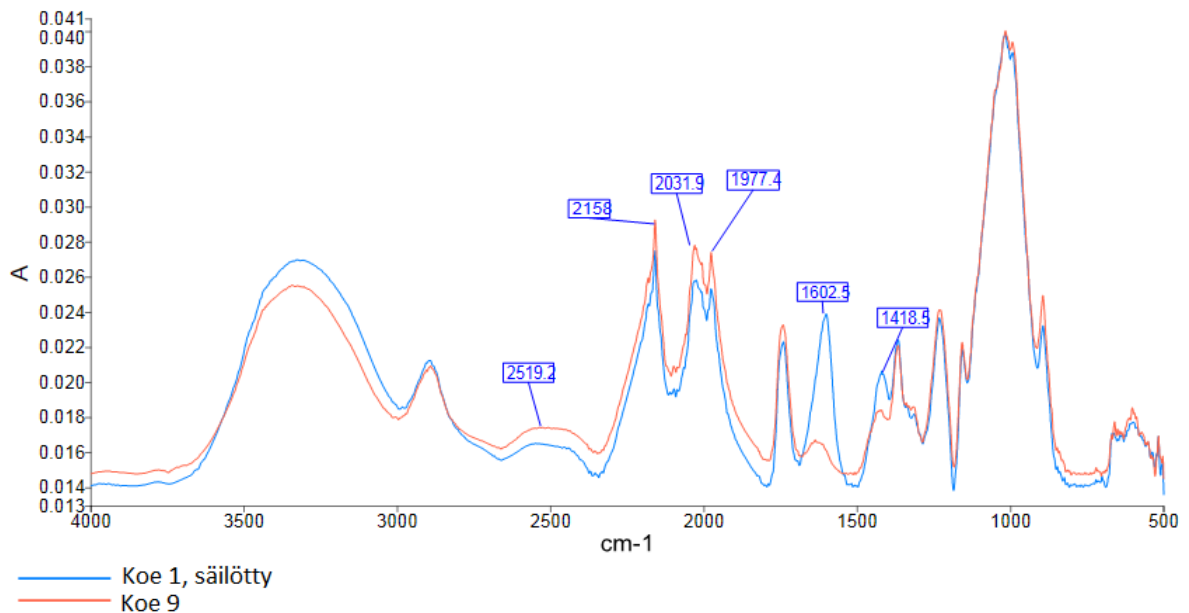
Kuvasta 15 nähdään, että pH-arvon pitäminen alle 10:ssä ei vaikuta membraanin molekyyliarakenteeseen.

Hapetuksen pitkäaikaiset vaikutukset membraanin molekyyliarakenteeseen tutkittiin analysoimalla säilytettyä kokeen 1 membraania FTIR:llä ja vertaamalla siitä saatua spektriä päivä hapetuksen jälkeen saatuun spektriin. Spektrit on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16 Kokeen 1 optimoidut FTIR-spektrit membraanista päivä kokeen jälkeen ja noin 30 päivän varastoinnin jälkeen. Säilöttyä membraania pidettiin vedessä jääkaapissa noin 5 °C lämpötilassa. Spektreille on tehty laitteiston Data-Tuneup.

Säilötyn membraanin spektri on selvästi heikompi kuin vastahapetetun membraanin. Tarkempi säilötyn membraanin spektri on esitetty kuvassa 17.

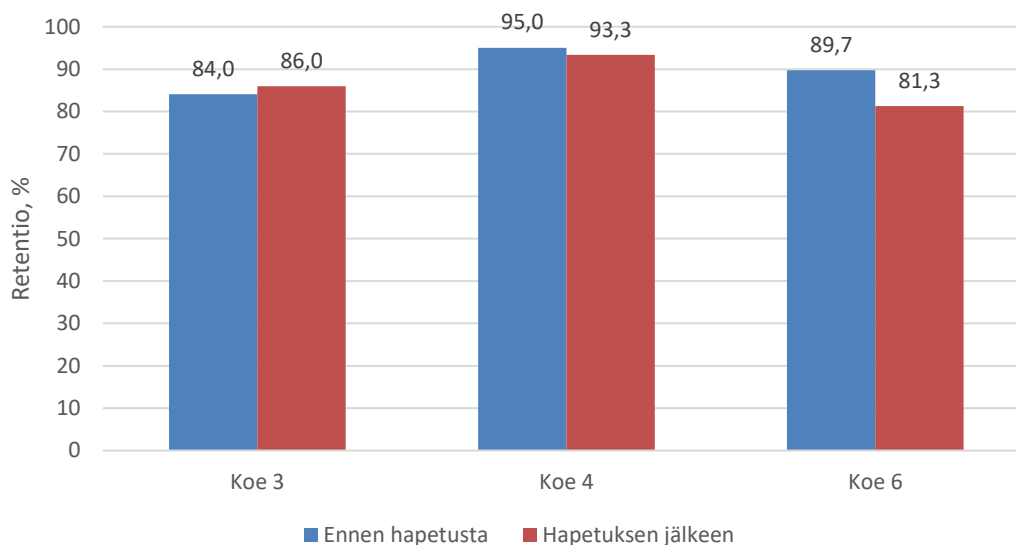


Kuva 17 Kokeen 9 ja säilötyn kokeen 1 membraanin optimoidut spektrit. Molemmat kokeet suoritettiin teorian mukaisissa olosuhteissa. Spektreihin on merkitty muuttuneet piikit.

Säilötyn membraanin spektri on samankaltainen kuin kokeen 9 spektri. Molemmissa spektreissä on piikit aaltoluvuilla ~1900–2200 1/cm, joita ei ole tuoreen membraanin spektrissä. Säilötyn membraanin molekyyli rakenne on siis muuttunut säilytyksen aikana. Tämä voi johtua membraaniin mahdollisesti jääneestä TEMPO:sta. Spektreihin on syntynyt laajempi piikki aaltoluvuille 2400–2600 1/cm, joka ei ole ollut näin vahvana aiemmin suoritettujen kokeiden spektreissä. Tämä piikki saattaa siis syntyä aineiden säilömisestä.

Lisää membraanien FTIR-spektrejä on liitteessä II.

Membraanin pidätyskyky määritettiin kokeissa 3, 4 ja 6. TOC-analyysilla ja yhtälöllä (3) lasketut membraanin retentiot ennen ja jälkeen hapetuksen on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18 Eri hapetusolosuhteissa hapetettujen membraanien retentiot ennen ja jälkeen hapetuksen. Käytetty liuos oli 200 ppm 8000 g/mol PEG:a. Retentiot laskettiin TOC:n tuloksista. Kokeessa 3 hapetuksessa käytettiin kaksinkertainen määrä NaClO:a teoriaan verrattuna. Kokeessa 4 hapetettiin membraania 2 tuntia teorian mukaisilla ainemäärillä. Kokeessa 6 membraania hapetettiin 1 tunti (0,01 mmol TEMPO, 0,1 mmol NaBr ja 0,5 mmol NaClO).

Permeabiliteetin muutos ei korreloi suoraan membraanin retentioon niin kuin voisi olettaa. Kokeissa 3 ja 4 permeabiliteetti kasvoi, mutta retentio pieneni vain kokeessa 4. Kokeessa 6 permeabiliteetti pieneni ja samalla retentiokin pieneni. Hapetusolosuhteiden muutos ei vaikuta vakioasti retentioihin. Kokeessa 4 membraania hapetettiin kauemmin kuin kokeessa 6, mutta membraanin retentio on pienentynyt enemmän kokeessa 6.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli tutkia TEMPO-hapetuksen vaikutusta selluloosamembraaniin. Työssä käytettiin Alfa Laval:n RC70PP selluloosamembraania. Membraania hapetettiin vesiliuoksessa, jossa oli TEMPO:a, NaBr:a ja NaClO:a. Hapetuksen vaikutusten selvittämiseksi membraanin ominaisuuksia analysoitiin eri menetelmillä. Membraanin kulumista tutkittiin laskemalla membraanin permeabiliteetit membraanin mitatuista puhdasvesivuosta ennen ja jälkeen hapetuksen. FTIR:llä analysoitiin membraanin molekyyliarakenteen muutosta ja membraanin pinnan varautumista pinnanvarausmittarilla. Hapetuksen vaikutuksia membraanin retentioon tutkittiin malliainesuodatuksella käyttäen laimeaa PEG-liuosta. Malliainesuodatuksen näytteet analysoitiin TOC:lla.

TOC-analyysin perusteella ei voida tehdä tarkkoja päätelmiä hapetuksen vaikutuksesta membraanin katkaisukokoon. Tulosten perusteella näyttäisi siltä, että hapetus ei vaikuta membraanin katkaisukokoon merkittävästi, vaan sen vaikutus retentioon on oletettavasti alle ± 10 %.

Työssä tehdyillä kokeilla tulosten identtinen toisto ei onnistunut. Pääsyyt tähän voivat olla membraanin selluloosamäärän tietämättömyys sekä aineiden säilymättömyys. Kokeissa käytetyn membraanin tarkkaa selluloosapitoisuutta ei tiedetty, eikä jokainen pala membraanista ole täysin homogeeninen. Lisäksi lämpötilan vaikutusta selluloosamembraanin TEMPO-hapetukseen suositellaan tutkittavaksi. Tarkemmin syntyneiden karboksyyliryhmien määrää eri hapetusolosuhteissa voidaan tutkia UV-spektrofotometrillä (Long et al. 2018).

Membraanin molekyyli rakenne oli muuttunut säilytettäessä. Mahdollisesti hapetusreaktio ei täysin pysähtynyt kokeen jälkeen. Tämä saattaa aiheuttaa sen, että käytössä olevan TEMPO-hapetetun membraanin molekyyli rakenne muuttuisi käytön aikana. Membraanin rakenteen muutos voi vaikuttaa sen toimintaan prosessissa, joten hapetuksen pitkäaikaisia vaikutuksia membraaniin on syytä tutkia tarkemmin. Kokeita voi tehdä samanlaisissa hapetusoloissa useammalle membraanille ja jatkaa membraanien analysointia retention, molekyyliarakenteen ja pinnanvarauksen osalta monena eri ajankohtana, esimerkiksi kuukauden ajan.

KIRJALLISUUSVIITTEET

Alfa Laval, 2017. Flat Sheet Membranes. [Online] [viitattu 22.1.2018] Saatavilla: https://www.alfalaval.com/globalassets/documents/products/separation/membranes/flat-sheet-membranes/uf-pp-series_ese00635en-1606.pdf

Cheryan, M. 1998. Ultrafiltration and microfiltration Handbook. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc.

de Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. & van Bekkum, H. 1994. Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 113, no. 3, pp. 165-166.

de Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. & van Bekkum, H. 1995. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans, *Carbohydrate research*, vol. 269, no. 1, pp. 89-98.

Hart, H., Craine, L. E. & Hart, D. J. 2003. *Organic Chemistry, a short course*, eleventh edition, Houghton Mifflin Company

Harwood, L.M. & Moody, C.J. 1989. *Experimental Organic Chemistry, principles and practice*. London, Blackwell Scientific Publications

Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A. & Lindström, T. 2007. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 8, pp. 3434-3441.

Isogai, A. & Saito, T. 2004. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions, *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 1983-1989.

Isogai A., Saito, T. & Fukuzumi, I. H., 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1), pp. 71-85.

Klemm, D., Heublein, B. & Fink, H-P. et al. 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int*, Ed 44, pp. 3358–3393.

Lepoutre, P. Hui, S.H. & Robertson, A.A. 1976. Some properties of polyelectrolyte-grafted cellulose. *J. Macromol. Sci. Chem.* A10(4), pp. 681-693.

Long, J., Gong, H., Zhang, D., Liu, M. & Li, H. 2018. Determination of Carboxyl Groups in Pulp via Ultraviolet Spectrophotometry. *BioResources*, Vol 13, No 2. pp. 2670-2677.

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

PerkinElmer. 2008. Universal ATR Polarization Accessory for Spectrum Series FT-IR Spectrometers. [Online] [viitattu 16.2.2018] Saatavilla: http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74752PRD_UATRPolarizationAccessory4FT-IR.pdf

Ritchie, G., E. 2008. Total Organic Carbon. [Online] [viitattu 26.3.2018] Saatavilla: https://www.geinstruments.com/down-media?f_id=1404

Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. & Isogai, A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. Biomacromolecules, vol. 8, no. 8, pp. 2485-2491.

Sukma, F.M. & Çulfaz-Emecen, P.Z. 2018. Cellulose Membranes for Organic Solvent Nanofiltration. Journal of Membrane Science 545, pp. 329-336.

Sun, B., Gu, C., Ma, J. & Liang, B., 2005. Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose. Cellulose. 12. pp. 59-66.

LIITTEET

Liite I Puhdasvesivuomittauksen datat

Liite II FTIR-spektrejä

Kaikissa kokeissa membraanille tehtyjen puhdasvesivuomittauksen datat on esitetty taulukoissa II-XII.

Taulukko II Neutraalin näytteen puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	m,g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	3,55	0,0036	16,99
1,2	0,05	7,44	0,0074	35,60
1,8	0,05	11,31	0,0113	54,11
2,4	0,05	14,62	0,0146	69,95
3	0,05	17,93	0,0179	85,79
3,6	0,05	21,2	0,0212	101,44

Taulukko III Kokeen 1 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	m _{v,e} , g	V, L	J, L/m ² *h	m _{v,j} , g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	3,64	0,0036	17,42	3,17	0,003	15,17
1,2	0,05	6,96	0,0070	33,30	5,85	0,006	27,99
1,8	0,05	11,74	0,0117	56,17	8,16	0,008	39,04
2,4	0,05	15,19	0,0152	72,68	10,87	0,011	52,01
3	0,05	18,42	0,0184	88,13	13,61	0,014	65,12
3,6	0,05	21,59	0,0216	103,30	15,63	0,016	74,78

Taulukko IV Kokeen 2 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	m _{v,e} , g	V, L	J, L/m ² *h	m _{v,j} , g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	3,46	0,003	16,56	3,58	0,004	17,13
1,2	0,05	6,22	0,006	29,76	7,80	0,008	37,32
1,8	0,05	11,32	0,011	54,16	11,59	0,012	55,45
2,4	0,05	15,76	0,016	75,41	14,43	0,014	69,04
3	0,05	18,88	0,019	90,33	18,20	0,018	87,08
3,6	0,05	21,61	0,022	103,40	20,95	0,021	100,24

Taulukko V Kokeen 3 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	3,73	0,004	17,85	4,24	0,004	20,29
1,2	0,05	7,31	0,007	34,98	8,18	0,008	39,14
1,8	0,05	10,98	0,011	52,54	12,62	0,013	60,38
2,4	0,05	14,82	0,015	70,91	16,18	0,016	77,42
3	0,05	17,88	0,018	85,55	19,42	0,019	92,92
3,6	0,05	21,05	0,021	100,72	23,08	0,023	110,43

Taulukko VI Kokeen 4 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	3,04	0,003	14,55	4,15	0,004	19,86
1,2	0,05	7,03	0,007	33,64	8,41	0,008	40,24
1,8	0,05	11,62	0,012	55,60	12,99	0,013	62,15
2,4	0,05	14,74	0,015	70,53	17,32	0,017	82,87
3	0,05	18,03	0,018	86,27	21,06	0,021	100,77
3,6	0,05	20,12	0,020	96,27	23,5	0,024	112,44

Taulukko VII Kokeen 5 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	4,06	0,004	19,43	4,38	0,004	20,96
1,2	0,05	8,54	0,009	40,86	9,14	0,009	43,73
1,8	0,05	12,05	0,012	57,66	13,66	0,014	65,36
2,4	0,05	16,5	0,017	78,95	17,88	0,018	85,55
3	0,05	20,41	0,020	97,66	21,45	0,021	102,63
3,6	0,05	23,52	0,024	112,54	24,87	0,025	119,00

Taulukko VIII Kokeen 6 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	2,57	0,003	12,30	3,36	0,003	16,08
1,2	0,05	6,18	0,006	29,57	6,99	0,007	33,44
1,8	0,05	9,51	0,010	45,50	10,64	0,011	50,91
2,4	0,05	13,21	0,013	63,21	13,39	0,013	64,07
3	0,05	16,19	0,016	77,46	16,88	0,017	80,77
3,6	0,05	18,9	0,019	90,43	19,51	0,020	93,35

Taulukko IX Kokeen 7 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	2,39	0,002	11,44	3,55	0,004	16,99
1,2	0,05	6,45	0,006	30,86	7,3	0,007	34,93
1,8	0,05	9,81	0,010	46,94	10,71	0,011	51,24
2,4	0,05	13,28	0,013	63,54	13,91	0,014	66,56
3	0,05	16,05	0,016	76,79	16,92	0,017	80,96
3,6	0,05	19,07	0,019	91,24	19,52	0,020	93,40

Taulukko X Kokeen 8 puhdasvesivuomittauksen data

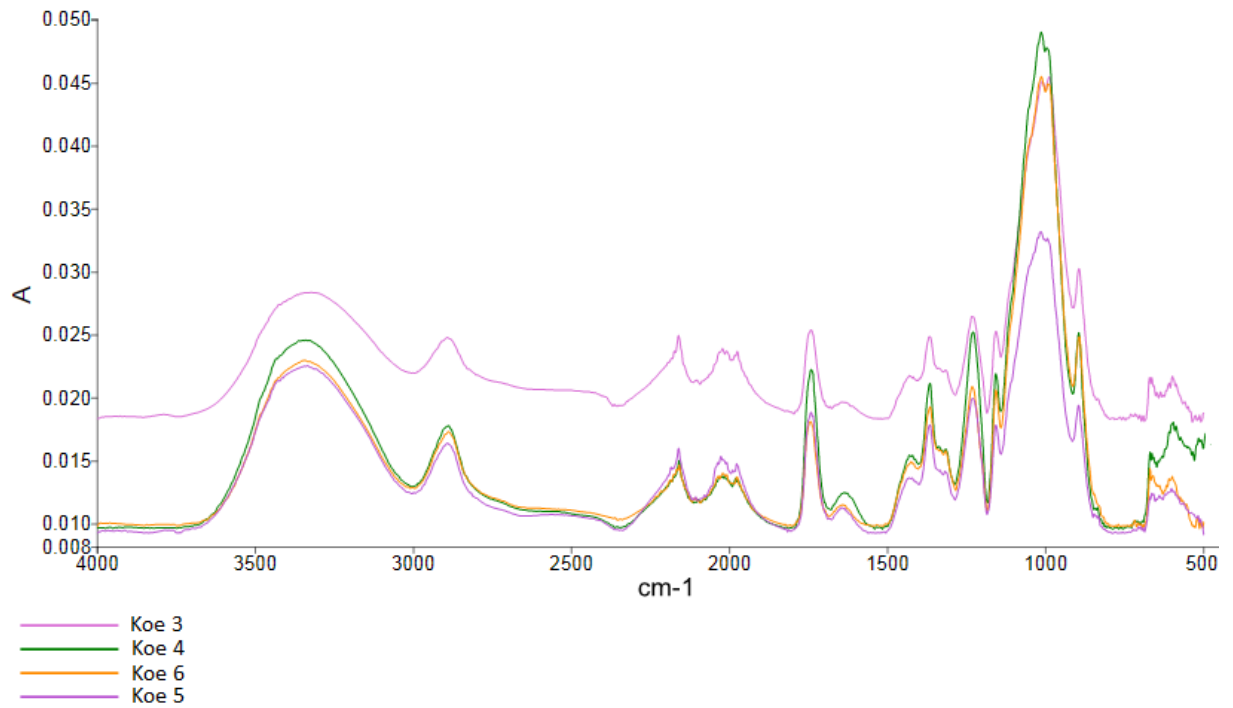
p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	2,5	0,003	11,96	3,39	0,003	16,22
1,2	0,05	6,78	0,007	32,44	6,95	0,007	33,25
1,8	0,05	9,98	0,010	47,75	10,5	0,011	50,24
2,4	0,05	13,58	0,014	64,98	13,89	0,014	66,46
3	0,05	16,54	0,017	79,14	16,6	0,017	79,43
3,6	0,05	18,82	0,019	90,05	19,38	0,019	92,73

Taulukko XI Kokeen 9 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	2,67	0,003	12,78	3,23	0,003	15,45
1,2	0,05	5,65	0,006	27,03	6,82	0,007	32,63
1,8	0,05	9,17	0,009	43,88	10,38	0,010	49,67
2,4	0,05	12,38	0,012	59,23	14	0,014	66,99
3	0,05	14,82	0,015	70,91	16,92	0,017	80,96
3,6	0,05	17,35	0,017	83,01	19,95	0,020	95,45

Taulukko XII Kokeen 10 puhdasvesivuomittauksen data

p, bar	t, h	$m_{v,e}$, g	V, L	J, L/m ² *h	$m_{v,j}$, g	V, L	J, L/m ² *h
0,6	0,05	3,53	0,004	16,89	4,15	0,004	19,86
1,2	0,05	7,4	0,007	35,41	8,25	0,008	39,47
1,8	0,05	10,88	0,011	52,06	12,07	0,012	57,75
2,4	0,05	14,1	0,014	67,46	15,72	0,016	75,22
3	0,05	16,99	0,017	81,29	18,42	0,018	88,13
3,6	0,05	20,01	0,020	95,74	22,09	0,022	105,69



Kuva 19 Kokeiden 3, 4, 5 ja 6 optimoidut FTIR-spektrit. Koe 6 on hapetettu teorian mukaisesti, ja muissa kokeissa on muutettu hapetusparametreja.