Tekniikan kandidaatintyö

Suodatusmembraanin modifiointi nanoselluloosalla

Lappeenranta 2019

Taru Mankinen

TIIVISTELMÄ

LUT-yliopisto
School of Engineering Science
Kemiantekniikka

Taru Mankinen

Suodatusmembraanin modifiointi nanoselluloosalla

Kandidaatintyö, kevät 2019
41 sivua, 18 kuvaa ja 6 taulukkoa
Ohjaajat: TkT Mari Kallioinen, TkT Ikenna Anugwom
Hakusanat: membraani, nanoselluloosa, ultrasuodatus, mikrosuodatus, modifiointi

Tarve kehittää membraanien ominaisuuksia lisääntyy jatkuvasti. Ominaisuuksia voidaan kehittää esimerkiksi modifioimalla membraanien pintaa eri yhdisteillä. Kestävän kehityksen ajatuksen myötä membraanien modifiointia halutaan tehdä entistä ympäristöystävällisemmillä materiaaleilla. Nanoselluloosan käyttäminen membraanien modifioinnissa on herättänyt tutkijoiden mielenkiinnon sen fysikaalisten ominaisuuksien, uusiutuvuuden ja biohajoavuuden vuoksi. Tässä tutkimuksessa selvitettiin, voidaanko nanoselluloosalla modifioimalla saada membraanille parempia ominaisuuksia, kuten parantaa sen retentiota huonontamatta permeabiliteettia. Kirjallisuudesta selvitettiin aiemmin tehtyjä tutkimuksia aiheesta ja niiden pohjalta valittiin valmistusmenetelmät nanoselluloosan tekemiseen. Valittuja menetelmiä olivat happohydrolyysi ja DES-liuottimet. Näillä menetelmillä valmistetuilla nanoselluloosilla modifioitiin polysulfonista valmistettua mikrosuodatusmembraania ja regeneroidusta selluloosa-asetaatista valmistettua ultrasuodatusmembraania. Kokeet tehtiin Amicon-suodatinlaitteella ja näytteet analysoitiin TOC-, SEM-, Zetasizer nano- ja FTIR-spektrometrianalyysein.

Modifioimalla ultrasuodatusmembraania nanoselluloosalla, saavutettiin membraanin ominaisuuksia parantavia tuloksia. Membraanin retentio kasvoi parhaimmillaan 11 prosenttiyksikköä ja membraanin permeabiliteetti oli lähes yhtä suuri verrattuna referenssimembraanin puhtaan veden vuohon. DES-liuottimilla valmistetun ja tehosekoittimella hienonnetun nanoselluloosamembraanin permeabiliteetti- ja retentiotulokset olivat muihin verrattuna parhaat. Myös partikkelikokoanalyysin perusteella sillä oli pienin keskimääräinen partikkelikokojakauma ja SEM-kuvien perusteella sen rakenne oli verkkomainen. Mikrosuodatusmembraania modifioimalla ei saatu haluttuja tuloksia, vaan membraanien permeabiliteetit ja retentiot laskivat verrattuna referenssimembraaniin.

SYMBOLILUETTELO

A	membraanin suodatuspinta-ala, m^2
c_f	syöttöliuoksen konsentraatio, mg/l
c_p	permeaattiliuoksen konsentraatio, mg/l
J	vuo, kg/m^2h
P	permeabiliteetti, kg/m^2hbar
p	paine, bar
R	retentio, %
t	suodatukseen kulunut aika, h
m	membraanin läpäisseen veden massa, kg

LYHENNELUETTELO

BC	bakteeriselluloosa
CNC	nanoselluloosakiteet
CNF	nanoselluloosafibrillit
CA	selluloosa-asetaatti
Da	Dalton, moolimassan yksikkö, 1 Da= 1g/mol
DES	syväeutektiset liuottimet (eng. Deep Eutectic Solvents)
FTIR	Fourier-muunnos-infrapunaspektrometri (eng. Fourier Transform Infraed Spectroscopy)
MWCO	katkaisukoko, (eng. molecular weight cut-off)
rpm	kierroslukumäärä minuutissa
TOC	orgaanisen hiilen kokonaisainemäärä (eng.Total Organic Carbon)
PEG	polyetyleeniglykoli
PEO	polyetyleenioksidi
PSU	polysulfoni
SEM	pyyhkäisyelektronimikroskooppi (eng, Scanning Electron Microscopy)

SISÄLLYSLUETTELO

KIRJALLISUUSOSA 6
1 JOHDANTO 6
2 SELLULOOSA 7
2.1 Nanoselluloosa 8
2.1.1 Nanoselluloosafibrillit 9
2.1.2 Nanoselluloosakiteet 10
2.1.3. Bakteeriselluloosa 10
3 MEMBRAANIT 11
3.1 Toimintaperiaate 11
3.2 Käyttökohteet ja haasteet 12
3.3 Nanoselluloosamembraanit 13
3.3.1 Nanoselluloosamembraanien valmistus 14
KOKEELLINEN OSA 15
4 TYÖN TAUSTA 15
5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT 16
5.1 Pohjamembraani 16
5.2 PEG- ja PEO-liuokset 17
5.3 Nanoselluloosafibrillien valmistus selluloosajauheesta 18
5.4 Nanoselluloosafibrillien valmistus puuhakkeesta 18
5.5 Suodatinlaitteen toiminta 19
5.6 Membraanin modifiointi nanoselluloosalla 21
5.7 Analyysit 21
5.8 Käytetyt yhtälöt 22
6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU 23
6.1 Polysulfonimembraanilla tehdyt kokeet 23
6.2 Regeneroidulla selluloosa-asetaattimembraanilla tehdyt kokeet 28
6.3 SEM-kuvat nanoselluloosaliuoksista 32
7 JOHTOPÄÄTÖKSET 36
LÄHDELUETTELO 37

KIRJALLISUUSOSA

1 JOHDANTO

Membraanierotusprosesseista on tullut yksi nopeimmin kehittyvistä teknologioista viimeisten vuosikymmenien aikana. Erotusprosessi perustuu puoliläpäisevään kalvoon ja sen toiminnan periaate on yksinkertainen: membraani toimii spesifisenä suodattimena, joka pidättää huokoskokoa suuremmat partikkelit ja päästää sitä pienemmät partikkelit ja veden lävitseen (Mulder, 1996). Suurimpina hyötyinä membraanierotuksessa pidetään sitä, että se ei tarvitse toimiakseen kemikaaleja, erotus voi tapahtua jatkuvatoimisena ja energiakustannukset ovat muita erotusprosesseja, kuten tislausta, alhaisemmat. (Castel&Favre, 2017) Membraaniprosesseilla on paljon teollisia sovellutuksia öljynjalostuksessa, meijeriteollisuudessa, jätevesien puhdistuksessa, kaivos- ja metalliteollisuudessa sekä elintarviketeollisuudessa. (Cheryan, 1986, AMTA, 2014)

Tarve parantaa membraanien ominaisuuksia kasvaa jatkuvasti (Geise et al., 2010). Membraaneja modifioimalla voidaan parantaa esimerkiksi membraanin hydrofiilisyyttä tai muuttaa sen huokoskokoa. Membraanien suurimpana ongelmana on likaantuminen suodatuksen edetessä. Likaantumista on saatu myös ehkäistyä esimerkiksi modifioimalla membraania sinkkioksidilla (ZnO). (Zuo&Wang, 2013, Zhao et al., 2015) Kestävän kehityksen ajatuksen myötä myös ympäristöä vähemmän kuormittavia materiaaleja membraanien modifioimiseen on testattu. Esimerkiksi nanoselluloosa, nanotasolle käsitelty selluloosa, soveltuu uusiutuvuuden, biohajoavuuden ja muiden fysikaalisten ominaisuuksien ansiosta hyvin membraanimateriaaliksi sekä membraanien modifioimiseen. Nanoselluloosaa on kuitenkin perinteisesti valmistettu käyttäen ympäristöä kuormittavia kemikaaleja. (Kangas, 2014)

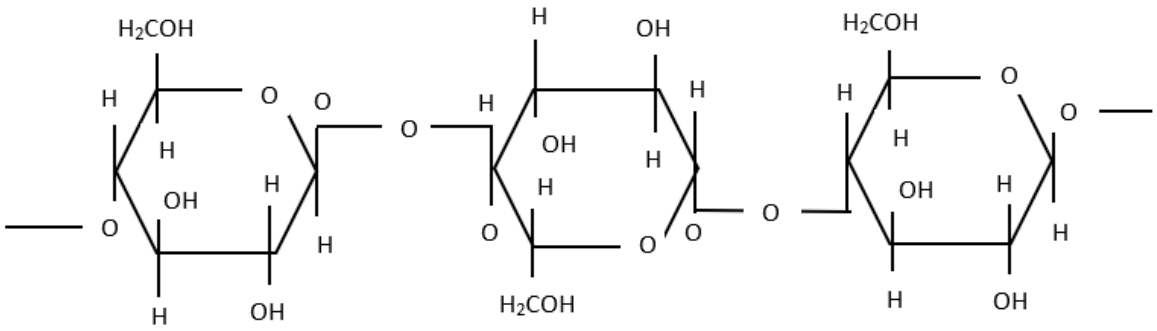
Vuonna 2007 tuli voimaan Euroopan unionin asettama REACH-asetus (eng. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Sen tavoitteena on suojella ihmisten terveyttä ja ympäristöä kemikaalien aiheuttamilta riskeiltä. (ECHA, 2018) Nanoselluloosan valmistuksessa asetus on vaikuttanut kemikaalien, kuten happojen, käyttöön, joita laimentamisen vuoksi on vaikea kierrättää (Kangas, 2014).

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli kokeellisesti selvittää, voidaanko nanoselluloosalla modifioida polysulfonista valmistettua mikrosuodatusmembraania ja regeneroidusta sellu-

loosa-asetaatista valmistettua ultrasuodatusmembraania. Membraanin modifioinnin tavoitteena oli parantaa retentiota huonontamatta permeabiliteettia. Modifiointia varten valmistettiin eri menetelmillä nanoselluloosaliuoksia. Modifioitujen membraanien vuot ja retentiot testattiin sekä nanoselluloosan rakennetta analysoitiin partikkelikoko- ja SEM-analyysein. Lisäksi suoritettiin IR-analyysi, jolla haluttiin varmistaa, että nanoselluloosaa on suodatuksen jälkeen jäänyt membraanin pinnalle.

2 SELLULOOSA

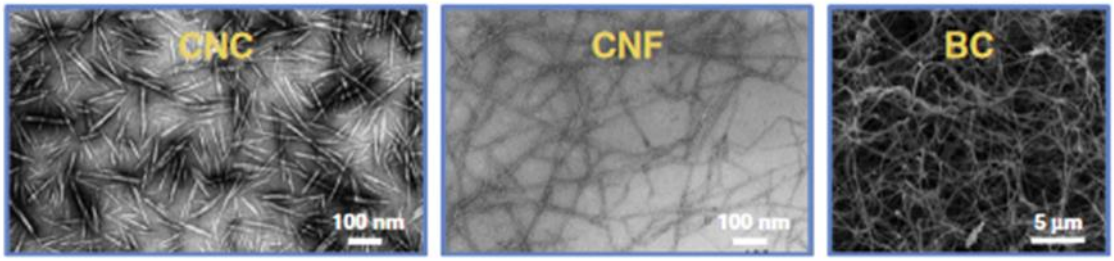
Selluloosa ($C_6H_{10}O_5$) on pitkäketjuinen vähintään 3000:sta glukoosianhydridiyksiköistä koostuva polysakkaridi. Selluloosa on kova, kuitumainen ja veteen liukenematon polymeeri. Se on haarautumaton polymeeri, jonka glukoosiyksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa β-1,4- glukosidisidoksilla (kuva 1). Sitä esiintyy rakenneaineena kasvien soluseinämissä ja se on yleisin luonnossa esiintyvä orgaaninen yhdiste. Puuaines sisältää noin 50% selluloosaa. (Encylopaedia Britannica, 2018) Selluloosa on uusiutuva polymeeri ja sen vuoksi sitä pidetään vaihtoehtoisena raaka-aineena fossiilisille raaka-aineille (Johnsy & Sabapathi, 2015).



Kuva 1. Selluloosan molekyylikaava. (Mukailtu CelluForce, 2016)

2.1 Nanoselluloosa

Nanoselluloosa, eli nanotasolle käsitelty selluloosa, on yksi lupaavimmista materiaaleista kestävän kehityksen saralla. Nanoselluloosa määritellään materiaaliksi, jolla on ainakin yksi ulkoisista mitoista nanomittakaavassa, eli välillä 1-100 nm. Nanoselluloosan ominaisuudet ovat samankaltaiset, kuin selluloosan. Ne ovat helposti muokattavia ja hydrofiilisiä. Nanoselluloosalla on selluloosaan verrattuna kuitenkin suurempi ominaispinta-ala, mikä mahdollistaa sen reaktiivisuuden ja hyvän sitoutumiskyvyn. (Kangas, 2014) Nanoselluloosan pinta-ala on valmistustavasta riippuen 100-480 m^2/g, kun taas selluloosan on 1-4 m^2/g (Voisin et al., 2017). Nanoselluloosa jaetaan muun muassa koon ja tuotantomenetelmän perusteella kolmeen eri luokkaan. Nämä luokat ovat nanoselluloosakiteet (CNC), nanoselluloosafibrillit (CNF) ja bakteeriselluloosa (BC), joiden rakenne on esitetty kuvassa 2. (Kangas, 2014)



Kuva 2. Nanoselluloosakiteiden, nanoselluloosafibrillien ja bakteeriselluloosan rakenne kuvattuna elektonimikroskoopilla. (Mukailtu, Abitbol et al., 2016)

Yleisesti puuta käytetään paljon nanoselluloosan valmistusmateriaalina, koska se uusiutuu nopeasti. Myös vaihtoehtoisia raaka-aineita on paljon, esimerkiksi sokerijuurikas, pellava, banaanin lehdet sekä kotitalouksien ja teollisuuden selluloosapitoiset jätteet. (Kangas, 2014, Thrambiraj&Shankaran, 2017) Kestävän kehityksen kannalta teollisuusjätteiden puuvilla on yksi parhaimmista nanoselluloosan valmistusmateriaaleista. Kierrätettäessä se on yksi suurimmista selluloosan lähteistä, koska sitä on tarjolla valtavasti. Puuvillajätteestä saadaan tehtyä nano- ja mikroselluloosakiteitä, koska puuvillan pääkomponentit ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. (Thrambiraj & Shankaran, 2017) Usein nanoselluloosakiteiden saanto on, valmistusmenetelmästä riippuen, noin 20% (Kang et al., 2018). Thrambiraj & Shankaran, (2017) ovat kuitenkin tutkimuksissaan eristäneet nanoselluloosakiteitä teollisuuspuuvillajätteestä jopa 45 %:n saannolla.

Nanoselluloosan sovellutukset kiinnostavat monilla teollisuuden aloilla. Sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi paperin ja pakkausmateriaalien valmistuksessa vetolujuuden parantamiseen. Nanoselluloosalla lujitetuilla polymeerikomposiiteilla voidaan lujuuden ja keveyden tuojana korvata uusiutumattoman muovin käyttöä auto-, lento- ja sotateollisuudessa. Siitä voidaan myös valmistaa elintarviketeollisuuteen happea ja rasvaa pidättäviä kalvoja. Kalvoilla voidaan ehkäistä tuotteen pilaantumista ja mahdollisesti korvata muovipakkauksia. Myös kalvojen huokoisia materiaaleja voidaan käyttää esimerkiksi ilmansuodattimina ja öljyn erotukseen vedestä. Membraanimateriaalina nanoselluloosaa (nanopaperia) voidaan hyödyntää esim. orgaanisten liuottimien nanosuodatukseen. (Kangas, 2014)

VTT, (2017) on ennustanut, että seuraavien vuosikymmenien aikana markkinoille tulee monia uusia nanoselluloosatuotteita, kuten komposiittilankoja, sakeuden säätöaineita, auton akkuja, eristekalvoja ja painoalustoja taipuisiin näyttöihin. Koska nanoselluloosaa voidaan lisätä moniin tuotteisiin, sen haitallisuutta ihmisille on testattu esimerkiksi suun ja ihon kautta tehtävillä testeillä (CelluForce, 2016, VTT, 2017). CelluForce (2016) mukaan nanoselluloosa on luokiteltu vähiten myrkyllisiin kemikaaleihin.

2.1.1 Nanoselluloosafibrillit

Nanoselluloosafibrillit (CNF) ovat yleensä joitakin mikrometrejä pitkiä, ohuita ja toisiinsa kietoutuneita kuituja, jotka sisältävät sekä amorfisia että kiteisiä alueita. CNF:ää voidaan eristää selluloosasta eri menetelmillä: 1. mekaanisella käsittelyllä, kuten jauhamalla, 2. kemikaalisella käsittelyllä, kuten TEMPO-hapettamalla tai 3. käyttämällä näitä molempia käsittelyitä. (Abitbol et al., 2016) Mekaanisessa käsittelyssä selluloosakuituja fibrilloidaan esimerkiksi jauhimessa, jolloin soluseinän muodostavat mikrofibrillit pystytään erottamaan toisistaan. Materiaali on kuitenkin hyvin heterogeenistä, eli siinä on eri kokoisia kuituja. (Kangas, 2014)

Mekaanisesti jauhamalla tuotettujen CNF-kuitujen leveys on yleensä 20-40 nm ja pituus useita mikrometrejä. Ne ovat haaroittuneita, taipuisia ja muodostavat kuivatessaan suuria fibrillikasaumia. Kuiturakenteen rikkominen kuitenkin vaatii paljon energiaa, joka kasvattaa valmistusprosessin kustannuksia. Mekaanisesti jauhamalla nanofibrillien energiankulutus voi olla jopa 70 000 kWh/t. Nanoselluloosafibrillit voidaan kuitenkin käsitellä myös kemiallisella käsittelyllä, jolloin valmistuksen energiankulutusta on saatu laskemaan 500 kWh/t:iin. Kemiallisella käsittelyllä lopputuloksena on myös homogeenisempia ja pienempiä nanoselluloosafibrillejä. (Kangas, 2014) Vaikka kemiallisella käsitellyllä saadaankin

energiakustannuksia alhaisemmiksi, ovat kemikaalit kuitenkin ympäristölle myrkyllisiä (Sirviö et al., 2016).

2.1.2 Nanoselluloosakiteet

Nanoselluloosakiteet (CNC) ovat sauvamaisia partikkeleita, joiden leveys on 1-50 nm ja pituus muutamia satoja nanometrejä. Viime vuosina kiteitä on tutkittu paljon niiden suuren mekaanisen lujuuden, biohajoavuuden ja suhteellisten alhaisten kustannuksen vuoksi. Nämä mahdollistavat niiden käytön monissa sovelluksissa. (Brinchi et al., 2013) CNC:llä on suuri ominaispinta-ala ja alhainen tiheys (noin 1,6 g/cm^3). Korkean kiteisyysasteen, jopa 90%, ansiosta nanoselluloosakiteet ovat erittäin kovaa materiaalia. Niiden kovuutta voidaan verrata jopa Kevlariin sekä kovien metallien ominaisuuksiin. (Kang et al., 2018, CelluForce, 2016)

Tyypillisesti nanoselluloosakiteitä valmistetaan happohydrolyysillä käyttäen joko rikkihappoa tai suolahappoa. Hydrolyysin aikana mikrofibrillit katkeavat amorfisen alueen kohdalta. Happohydrolyysin jälkeen tehdään vielä mekaaninen käsittely, esimerkiksi ultraäänihauteella, jolloin materiaali hajoaa. Tällöin nanoselluloosaliuokseen jäävät vain sauvamaiset nanoselluloosakiteet. (Kang et al., 2018) Koska materiaali on kiteistä, se ei ole nanoselluloosafibrillien tapaan taipuisaa tai haaroittunutta. Rikkihappohydrolyysissä partikkelit saavat pinnalleen vahvan negatiivisen varauksen ja sulfaattiesteriryhmän. Näiden ansiosta ne eivät liity yhteen, eli aggregoidu. Jos kiteiden valmistukseen käytetään suolahappoa, negatiivinen varaus on heikompi ja nanoselluloosa aggregoituu helpommin. (Kangas, 2014) Nanoselluloosakiteitä on tutkittu paljon ja niiden ominaisuudet ovat tarkasti tiedossa. Kiteillä on korkea sulamispiste, mikä laajentaa niiden käyttömahdollisuuksia. CNC:n kaupallistumista on kuitenkin rajoittanut valmistusprosessin alhainen, 10-50%, saanto. (Kangas, 2014)

2.1.3. Bakteeriselluloosa

Bakteeriselluloosa on paksua ja geelimäistä massaa, joka koostuu nauhamaisista fibrilleistä. Fibrillien leveys on noin 20-100 nm. Bakteeriselluloosalla on myös korkea, jopa 80%:n, kiteisyysaste. Eniten se eroaa nanokiteistä ja nanofibrilleistä valmistustavan suhteen. Bakteeriselluloosaa syntyy, kun glukoosista muodostuu selluloosaa polymeraation kautta. Myös erilaiset bakteerit pystyvät valmistamaan sitä, kuten *Acetobacter xylinum*. Bakteerit pystyvät biosynteesin avulla muodostamaan bakteeriselluloosaa ja erittämään sitä soluseinänsä läpi. Bakteeriselluloosa on erittäin hydrofiilistä, koska sillä on suuri huokoisuus ja pinta-ala. Se

on elastista ja kestää muokkausta. (Kangas, 2014) Toisin kuin kasveista eristetty nanoselluloosa, bakteeriselluloosa on luokiteltu puhtaaksi selluloosaksi (Abitbol et al., 2016). Bakteeriselluloosan kaupallistumista on rajoittanut hidas tuotantonopeus ja korkeat tuotantokustannukset. Sen tuotantomäärät ovat näistä kolmesta nanoselluloosamateriaalista kaikista alhaisimmat. Eniten bakteeriselluloosaa käytetään lääketieteellisissä sovellutuksissa. (Kangas, 2014)

3 MEMBRAANIT

3.1 Toimintaperiaate

Membraani määritellään kalvoksi, joka erottaa kaksi faasia toisistaan. Sen rakenne voi olla homogeeninen tai heterogeeninen ja kulkeutuminen membraanin läpi voi olla aktiivista tai passiivista. Faasien erottuminen voi tapahtua esimerkiksi paine-, konsentraatio- tai lämpötilaeron avulla. (Mulder, 1996) Membraani voi olla myös huokoinen tai ei-huokoinen. Huokoskoko vaikuttaa membraanin erotustehokkuuteen ja membraanin avulla liuoksesta voidaan erottaa huokoskokoa suuremmat partikkelit pienemmistä paine-eron avulla. Paine-ero kohdistuu membraanin yläpuolen ja alapuolella olevan permeaattipuolen välille. Taulukon I mukaan paine-eroon perustuvat membraaniprosessit jaotellaan huokoskoon mukaan neljään osaan: mikrosuodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). (Hesampour, 2009)

Taulukko I. Eri membraaniprosessien huokoskoot ja mitä ne erottavat. (Mukailtu Mulder, 1996, Alfa Laval, 2019)

Membraaniprosessi	**Huokoskoko, nm**	**Erottaa**
Mikrosuodatus	100-10 000	Partikkelit, öljyemulsiot, bakteerit
Ultrasuodatus	1-200	Hemoglobiini, sokeri, pienet peptidit
Nanosuodatus	0,5-5	Pienet ionit, orgaaniset liuottimet
Käänteisosmoosi	0,2-1	Zn^{2+}, vitamiineja

Lähes kaikki teolliset membraanit valmistetaan luonnon polymeereistä tai synteettisistä polymeereistä. Luonnon polymeerejä ovat esimerkiksi kumi tai selluloosa ja synteettisiä polymeerejä ovat esimerkiksi polytetrafluorietyleeni (teflon), polypropyleeni ja polysulfoni (Mulder, 1996). Selluloosamembraanit ovat yleisiä, koska ne ovat hydrofiilisiä, kemiallisesti

stabiileita, uusiutuvia sekä biohajoavia (Kuo & Hong, 2004). Selluloosamembraanimateriaaleja ovat muun muassa selluloosa-asetaatti, etyyliselluloosa, selluloosanitraatti ja selluloosan estereitä (Mulder, 1996).

3.2 Käyttökohteet ja haasteet

1960- luvulta lähtien membraaniteknologia on laajentunut valtavasti. Ensimmäiseksi kehitettiin suolan poisto ja vedenpuhdistus käänteisosmoosin avulla, joka on tänä päivänä yksi parhaiten tunnetuista sovellutuksista. (Cheryan, 1986) Membraaneja käytetään nykyään myös monissa muissa sovellutuksissa, kuten öljynjalostuksessa, biokemiallisten prosessien selkeytyksessä, liimojen ja liuottimien talteenotossa, meijeriteollisuudessa, kaivos- ja metalliteollisuudessa sekä elintarviketeollisuudessa (AMTA, 2014).

Petrokemian, elintarviketeollisuuden ja lääketeollisuuden prosesseissa käytetään yhä orgaanisia liuottimia. Orgaanisille liuottimille ominaista on, että ne ovat myrkyllisiä ja haihtuvat helposti ilmakehään aiheuttaen VOC-päästöjä (eng. volatile organic compound) (Paiva et al., 2014). Tämän takia orgaaniset liuottimet eivät ole ympäristöystävällisiä ja vaativat lähes aina jonkin erotusyksikön, jolla saadaan puhdistettua ja kierrätettyä prosessissa käytetty liuotin. Erotusprosessit muodostavat 40-70% kemianprosessien käyttökustannuksista. (Sukma & Culfaz-Emecen, 2018) Membraaniprosesseilla on kuitenkin voitu korvata aiemmin usean yksikköoperaation vaatimia prosesseja. Niillä voidaan myös kierrättää prosessivedet ja palauttaa sivutuotteita muihin sovellutuksiin (Guo et al., 2012).

Membraanien yhtenä parhaimmista ominaisuuksista ja suurena etuna pidetään niiden energiatehokkuutta verrattuna muihin erotusmenetelmiin (Castel & Favre, 2018), kuten esimerkiksi tislaukseen. Membraaniprosessit eivät tarvitse toimiakseen faasimuutosta, eikä prosessissa tarvitse olla lämmitystä tai jäähdytystä. (Sukma & Culfaz-Emecen, 2018) Kuitenkin tarve kehittää membraaneja kasvaa jatkuvasti. Membraanien likaahylkivyyttä, vuota ja kestävyyttä prosessissa käytettäville aineille, kuten kloorille, halutaan parantaa. (Geise et al., 2010)

Membraanien suurimpana ongelmana on niiden likaantuminen, joka näkyy vuon, eli permeaatin virtauksen membraanin läpi, huonontumisena suodatuksen edetessä. Likaantuminen voi aiheutua esimerkiksi adsorptiosta tai membraanin pinnalle muodostuneesta kiintoainekakusta. Kiintoainekakku muodostuu, kun membraanin huokoskokoa suuremmat partikkelit kasaantuvat membraanin pinnalle ja tukkivat huokoset. Kakun paksuus kasvaa suodatusajan

myötä, mikä puolestaan hidastaa läpäisyvauhtia membraanista. (Mulder, 1996) Likaantuneita membraaneja voidaan puhdistaa esimerkiksi kemiallisella pesulla. Siitä kuitenkin aiheutuu ylimääräisiä kustannuksia, kuten pesun aiheuttamat katkot prosessissa ja kemikaalikustannukset. Puhdistaminen myös lyhentää membraanin käyttöikää, mikä huonontaa prosessin kustannustehokkuutta. (VTT, 2011)

Mulderin (1996) mukaan membraanivalinnoilla voidaan kuitenkin hieman ehkäistä likaantumista. Esimerkiksi vesipohjaisten liuosten suodatuksessa hydrofiiliset membraanit likaantuvat hydrofobisia membraaneja vähemmän (Goosen et al., 2004). Membraanien likaantumista voidaan ehkäistä myös modifioimalla membraania erilaisilla yhdisteillä (Zhao et al., 2015). Tyypillisiä tapoja modifioida membraaneja on lisätä niiden pintaan yhdisteitä kerrostus- (eng. layer-by-layer), pintakiinnitys- (eng. surface coating) tai pintaoksastusmenetelmällä (eng.surface grafting). Modifioinnilla voidaan muun muassa pienentää membraanin huokoskokoa, parantaa sen vuota, retentiota, eli membraanin kykyä pidättää yhdistettä ja hydrofiilisyyttä tai muuttaa pinnan varausta (Zuo & Wang, 2013, Saqib & Aljundi, 2015). Zhao et al. (2015) ovat tutkineet, että membraanin likaantumista on voitu vähentää modifioimalla membraania sinkkioksidilla (ZnO). Myös Huang et al. (2016) ovat saaneet vähennettyä ultrasuodatusmembraanin likaantumista modifioimalla membraania nanokokoisilla hopeapartikkeleilla. Shen et al. (2011) puolestaan ovat saaneet parannettua PES-membraanin hydrofiilisyyttä ja vesivuota ja ehkäistyä likaantumista modifioimalla membraania piidioksidilla (SiO_2).

3.3 Nanoselluloosamembraanit

Nanoselluloosan ominaisuudet, kuten lujuus, hydrofiilisyys ja suuri ominaispinta-ala, tekevät siitä hyvän materiaalin membraaneihin. Mekaaninen lujuus ja jäykkyys ovat myös tärkeitä ominaisuuksia esimerkiksi vedenpuhdistuksessa, jossa käytetään yleensä korkeita paineita. Korkean kiteisyysasteen ansiosta nanoselluloosa on kemiallisesti inertti, mikä tekee siitä hyvin soveltuvan membraanimateriaaliksi. (Voisin et al., 2017) Nanoselluloosasta valmistetaankin membraaneja yleensä joko modifioimalla kaupallisia membraaneja tai valmistamalla eri vaiheiden kautta nanoselluloosamembraaneja, niin sanottuja nanopapereita. Nanopapereita on käytetty jonkin verran ultra- ja nanosuodatuksessa muun muassa vedenpuhdistukseen, metallien poistoon ja orgaanisten liuottimien puhdistukseen. (Mautner et al.,

2014) Mautner et al. (2014) ovat tutkimuksissaan valmistaneet nanopapereita, joiden huokoskoko oli 2,4-16 nm. Näillä nanopapereilla saatiin vedenpuhdistuksessa poistettua 34 %:a vedessä olevista Ca^{2+} ja SO_4^{2-}-ioneista.

Kuten monia muita aineita, myös nanoselluloosaa voidaan lisätä membraanin matriisiin. Nanoselluloosalla voidaan esimerkiksi lisätä membraanin hydrofiilisyyttä ja parantaa membraanin vesivuota. Malakhov et al. (2018) ovat todenneet, että lisäämällä pieniä määriä (1-6 p-%) nanoselluloosaa ultrasuodatusmembraanin matriisiin, voidaan kasvattaa membraanin huokoisuutta sekä puhdasvesivuota huonontamatta silti membraanin retentiota. Tutkimukset ovat kuitenkin myös osoittaneet, että nanoselluloosakuidut liittyvät yhteen eli aggregoituvat, jos nanoselluloosaa lisätään liian suuria määriä membraanin pinnalle. (Malakhov et al., 2018) Aggregoituminen johtuu nanoselluloosassa esiintyvistä hydroksidisidoksista ja sen estämiseen käytetään yleensä kemikaaleja, kuten happoja. (Paralikal et al., 2008)

3.3.1 Nanoselluloosamembraanien valmistus

Perinteinen tapa valmistaa nanoselluloosamembraaneja on happohydrolyysi, jota käsiteltiin jo hieman kappaleessa 2.1.2. Tällä valmistusmenetelmällä voidaan parantaa nanoselluloosan kiteisyysastetta poistamalla amorfiset alueet hapoilla (Kang et al., 2018). Soyekwo et al. (2016) ovat modifioineet suodatusmembraania happohydrolyysillä valmistetuilla nanoselluloosafibrilleillä. Pohjamembraanina Soyekwo et al. (2016) käyttivät selluloosa-asetaatista tehtyä mikrosuodatusmembraania. Tällä menetelmällä saatiin parannettua nanofibrillien kiteisyysastetta 62 %:sta 75 %:iin. Myös membraanin retentio, parani modifioinnin jälkeen. Happohydrolyysimenetelmällä nanoselluloosan tekemiseen käytetään kuitenkin kemikaaleja. Niitä laimennetaan valmistuksen aikana, mikä tekee niiden kierrättämisestä hankalaa ja ympäristöä kuormittavaa (Kangas, 2014).

Soyekwo et al. (2013) raportoivat myös valmistaneensa nanoselluloosalla modifioimalla mikrosuodatusmembraanista ultrasuodatusmembraania. Pohjamembraanina tutkimusryhmä käytti selluloosa-asetaattimembraania. Modifioinnissa nanoselluloosakerroksen paksuus membraanin päällä oli 458 nm. Retentio ferritiinille, raudan varastoproteiinille, oli suhteellisen korkea, 90,7 % ja vesivuo oli 3540 kg/m^2hbar, mikä on lähes 10 kertaa suurempi kaupalliseen membraaniin verrattuna. (Soyekwo et al., 2013)

Tutkijoiden on täytynyt kehittää myös uusia, ympäristöä vähemmän kuormittavia, tapoja valmistaa nanoselluloosaa. Kang et al. (2018) ovat valmistaneet nanoselluloosakiteitä hienontamalla selluloosa-vesiliuosta kuulamyllyssä ja sentrifugoimalla valmistetun seoksen. Saatu nanoselluloosa myös pakastekuivattiin. Nanoselluloosakiteiden leveys oli 3-10 nm, pituus 120-400 nm ja saanto 20 %, joka on hyvin yleinen kiteiden saantoprosentti. Myös nanoselluloosamembraanin lämmönkestävyys kasvoi 240 °C:sta 255 °C:een. Selluloosaa kuitenkin hienonnettiin kuulamyllyssä 6 tuntia. Niin pitkän ajan jauhaminen nostaa valmistuksen käyttökustannuksia, vaikka valmistustapa oli muuten ympäristöystävällinen. (Kang et al., 2018)

Syväeutektiset liuottimet eli DES:t (eng. deep eutectic solvent) ovat viime vuosina olleet paljon tutkimuksen alla. Li et al. (2016) kuvailevat DES-liottimien olevan kierrätettäviä ja ympäristöystävällisiä, koska niissä ei käytetä myrkyllisiä kemikaaleja. DES-liuottimet koostuvat yleensä kahdesta pääkomponentista: vetysidoksen luovuttajasta sekä vastaanottajasta. Mahdollisia komponentteja DES-liuottimille on monia, kuten koliinikloridi, urea, maitohappo, muurahaishappo ja etikkahappo. Ne ovat kaikki elintarvikelisäaineita, joita voidaan valmistaa biomassasta alhaisilla kustannuksilla. Yksinään komponenteilla on yleensä korkea sulamispiste, mutta yhdistettynä ne muodostavat alhaisen sulamispisteen liuoksen (Lunam, Kumar, Wong, 2017). Sirviö et al. (2016) ovat valmistaneet nanoselluloosaa DES-menetelmällä käyttäen komponentteina ureaa ja ammoniumtiosyanaattia. DES:llä esikäsitelty selluloosakuitu hajotettiin mikrofluidisaattorilla nanoselluloosafibrilleiksi. Näin valmistetun nanoselluloosan pituus oli 13-19,3 nm. Myös nanoselluloosan lämmönkestävyyttä saatiin kasvatettua 250 °C:sta 270 °C:een. (Sirviö et al., 2016) Sama tutkimusryhmä on julkaissut myös muilla eri komponenttiyhdistelmillä tehtyjä kokeita nanoselluloosan tekemiseen.

KOKEELLINEN OSA

4 TYÖN TAUSTA

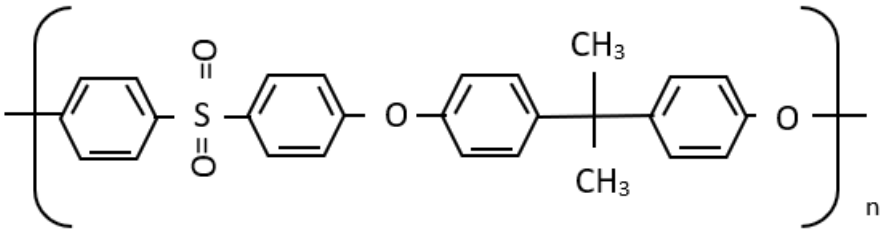
Kokeellisessa osassa selvitettiin, voidaanko nanoselluloosalla modifioida polysulfonista valmistettua mikrosuodatusmembraania ja regeneroidusta selluloosa-asetaatista valmistettua ultrasuodatusmembraania. Tavoitteena oli modifioida membraania niin, että sillä on korkea

suodatuskapasiteetti ja se toimii ultrasuodatusalueella. Nanoselluloosa valmistettiin mukaillen Soyekwo et al. (2016) tekemää tutkimusta sekä DES-liuottimilla. Näytteiden karakterisointiin käytettiin SEM:ia, FTIR-spektrometriä, Zetasizer nano:a ja TOC-analyysiä.

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

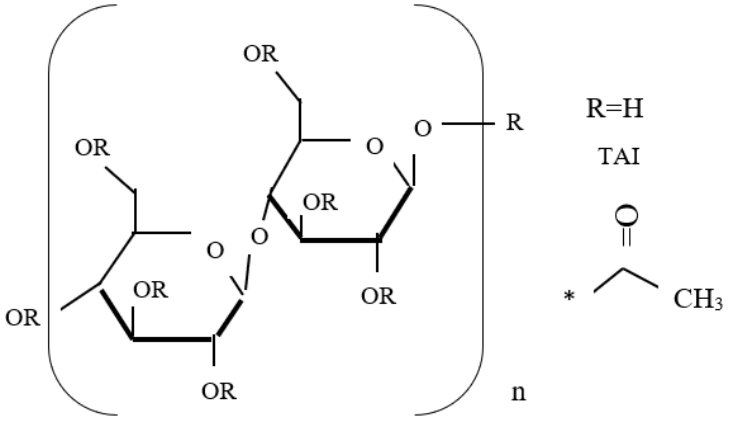
5.1 Pohjamembraani

Työssä käytettiin pohjamembraanina Alfa Laval MFG2 polysulfonimembraania, jonka huokoskoko on 0,2 μm. Polysulfoni (PSU) on läpikuultavaa kestomuovia. Läpikuultavuus johtuu sen amorfisesta molekyylirakenteesta. (Muoviteollisuus Ry, 2019) Polysulfonimembraanit ovat hydrofobisia ja likaantuvat vesipohjaisissa liuoksissa helpommin verrattuna hydrofiilisiin membraaneihin. Sen vuoksi niitä halutaan usein modifioida hydrofiilisemmäksi. (Goosen et al., 2004, Mansourpanah et al., 2009) Polysulfonia käytetään laajasti esimerkiksi ultrasuodatussovelluksissa lämmönkestävyyden, korkean pH:n kestävyyden ja kloorin kestävyyden ansiosta. (Cheryan, 1986, Mulder, 1996) Kuvassa 3 on esitetty polysulfonin molekyylikaava.



Kuva 3. Polysulfonin molekyylikaava. (Mukailtu Alfa Laval, 2018)

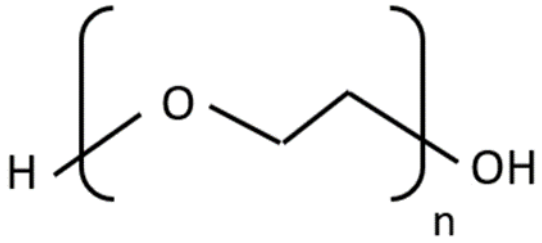
Toisena pohjamembraanina käytettiin Alfa Laval RC70PP regeneroitua selluloosa-asetaattimembraania (CA). Membraanin katkaisukoko (eng. MWCO molecular weight cut-off) -arvo on 10 kDa, jolloin membraani pidättää 10 kDa suuremmat molekyylit 90 %:sti. (Alfa Laval, 2018) Selluloosa-asetaattia käytetään paljon membraanimateriaalina sen muotoiltavuuden ja vähäisen likaantumisen vuoksi (Soyekwo et al., 2013). Kuvassa 4 on esitetty selluloosa-asetaatin molekyylikaava.



Kuva 4. Selluloosa-asetaatin molekyylikaava. (Mukailtu Sigma-Aldrich, 2019)

5.2 PEG- ja PEO-liuokset

Tutkimuksessa käytettiin membraanin retention määrittämiseen polyetyleeniglykoli- (PEG) ja polyetyleenioksidi-liuosta (PEO). Yhdisteiden molekyylikaava on sama, mutta niitä kutsutaan eri nimellä riippuen molekyylipainosta (kuva 5). Polyetyleeniglykoli on veden ja polyetyleenioksidin kondensaatiopolymeeri. Sitä voidaan helposti syntetisoida polymeroinnilla vaihteleviin molekyylipainoihin, mikä mahdollistaa PEG:n laajan käytön tutkimuksissa. (Sigma-Aldrich, 2019) PEG-liuos tätä tutkimusta varten valmistettiin 8 kDa:n molekyylimassan polymeeristä ja PEO-liuos 300 kDa:n molekyylimassan polymeeristä.



Kuva 5. Polyetyleeniglykolin ja -oksidin molekyylikaava. (Mukailtu, Sigma-Aldrich, 2019)

5.3 Nanoselluloosafibrillien valmistus selluloosajauheesta

Nanoselluloosafibrillit valmistettiin noudattaen Soyekwo et al. (2016) tekemää tutkimusta. Nanoselluloosafibrillit valmistettiin punnitsemalla MERCK Avicel® mikrokiteistä selluloosajauhetta 0,22 g, joka liuotettiin 200 ml:aan ionivaihdettua vettä. Näytteeseen laitettiin magneettisekoittimet ja jätettiin sekoittumaan vuorokaudeksi 60 °C lämpötilaan. Näyte suodatettiin alipainesuodatuksella, jonka jälkeen se liuotettiin 10 p-% NaOH (EMSURE, 99 %) ja HCl-liuoksiin (VWR-Chemicals, 37 %). Näyte liuotettiin ensin 150 ml:aan NaOH-liuosta ja annettiin sekoittua 40 min 60 °C:ssa. Liuotus tehtiin ensin emäsliuokseen, jotta selluloosassa olevat molekyylien väliset sidokset saatiin katkaistua (Soyekwo et al., 2016). Sekoituksen jälkeen näyte suodatettiin ja liuotettiin HCl-liuokseen, jotta saatiin poistettua selluloosan amorfiset alueet (Soyekwo et al., 2016). Seoksen annettiin sekoittua 60 °C:ssa 2 tuntia, jonka jälkeen näyte suodatettiin. Liuos oli HCl-liuoksen jäljiltä erittäin hapanta, joten sitä neutraloitiin lisäämällä suodatusvaiheessa vettä, kunnes pH oli 7.

Saatu nanoselluloosasakka liuotettiin 350 ml:aan ionivaihdettua vettä ja liuos laitettiin tunniksi ultraäänihauteeseen, jotta nanoselluloosafibrillit saatiin erotettua toisistaan. Ultraäänikäsittelyn jälkeen näyte laitettiin vielä Jouan GT 422 sentrifugiin 15 minuutiksi (kierrosnopeus 4400 rpm). Sentrifugoinnin jälkeen seoksesta erotettiin liuos ja pohjalle jääneet selluloosafibrillit.

5.4 Nanoselluloosafibrillien valmistus puuhakkeesta

Nanoselluloosafibrillejä ja -kiteitä valmistettiin myös eristämällä puuhakkeesta DES:lla. Liuottimen komponentit olivat koliinikloridi ($C_5H_{14}ClNO$) ja maitohappo ($C_3H_6O_3$), jonka seoksen moolisuhde oli 1:9. Puuhaketta lisättiin koliinikloridi-maitohapposeokseen ja liuosta keitettiin 100 °C:ssa 18 tuntia. Keittämisen jälkeen seos suodatettiin ja pestiin asetonivesiliuoksella sekä vesiliuoksella, kunnes selluloosasta ei irronnut enää väriä. Riippuen siitä haluttiinko selluloosa valkaista vai ei, valkaisuaineena käytettiin natriumkloriittia ($NaClO_2$) ja etikkahappoa (CH_3COOH). Selluloosaa lisättiin kokeesta riippuen 0,2 g, 0,5 g tai 1 g 400ml:aan ionivaihdettua vettä, johon lisättiin myös valkaisukemikaalit. Valkaisu tehtiin 75 °C:ssa 1,5 tuntia, jonka jälkeen valkaistu selluloosa suodatettiin ja laitettiin uuniin kuivamaan. Valkaisulla poistettiin selluloosassa olevaa ligniiniä (Liao et al., 2005). Selluloosa jauhettiin nanoselluloosaksi käyttämällä IKA Ultra-turrax® homogenisaattoria kaksi tuntia

(pyörimisvauhti 22 000 rpm). Lopuksi näytteet laitettiin ultraäänihauteeseen ja sentrifugoitiin. Hienonnusvälineen tehokkuuden vertailemiseksi yksi DES-menetelmällä valmistetuista nanoselluloosaliuoksista jauhettiin käyttäen kaupallista tehosekoitinta puoli tuntia.

DES-menetelmällä valmistettiin 6 eri nanoselluloosaliuosta muuttaen lisättyä selluloosan määrää, sen laatua (kaupallinen sellu/puuhake), käytettyä hienonnuslaitetta ja sitä, oliko selluloosa valkaistu vai ei. Taulukossa II on esitetty muutetut arvot eri nanoselluloosaliuoksille sekä happohydrolyysillä valmistetun nanoselluloosaliuoksen tiedot.

Taulukko II. Nanoselluloosaliuoksiin käytetty lähtöaineen materiaali, kuinka paljon valmistuksessa on selluloosaa lisätty, selluloosan valkaisu ja hienonnusväline.

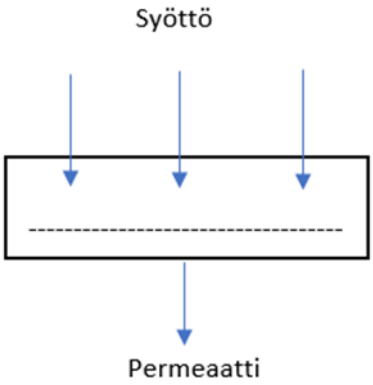
Koe	**Lähtöaine**	**Lisätty selluloosa, g**	**Valkaisu**	**Hienonnusväline**
DES-1	Puuhake	0,2	Kyllä	Ultra-turrax
DES-2	Puuhake	0,5	Kyllä	Ultra-turrax
DES-3	Puuhake	1	Kyllä	Ultra-turrax
DES-4	Puuhake	0,2	Ei	Ultra-turrax
DES-5	α-selluloosa	0,2	Kyllä	Ultra-turrax
DES-6	Puuhake	0,2	Kyllä	Tehosekoitin
Happohydrolyysi	kaupallinen α-selluloosa	0,22	Kyllä	Hapot

5.5 Suodatinlaitteen toiminta

Membraanin toimintaa määritteleviä parametreja ovat vuo eli permeaatin virtausnopeus membraanin läpi ja retentio eli membraanin kyky pidättää tiettyä yhdistettä. (Mulder, 1996). Membraanit säilytettiin jääkaapissa vesiliuoksessa aina, kun ne eivät olleet käytössä. Suodatukseen käytettiin kuvan 6 mukaista Merck Millipore Amicon-ultrasuodatinlaitetta, jonka suodatinpinta-ala oli 38 cm^2. Aluksi membraani paineistettiin täyttämällä suodatinlaitteeseen ionivaihdettua vettä ja kasvattamalla painetta 0,5, 1 ja 2 bar muutaman minuutin välein. Sekoitus membraanin päällä pidettiin jokaisessa kokeessa vakiona, 250 rpm. Puhtaan veden vuo mitattiin paineissa 0,5, 1 ja 2 ja tulosten perusteella laskettiin puhtaan veden vuon arvot.

Kuva 6. Amicon-suodatuslaite. Vasemmalla paineensäätö, keskellä suodatinlaite lämpölevyn päällä ja oikealla vaa'an päällä astia, jonne permeaatti suodattuu.

Suodatus tehtiin dead-end-tyylisesti, jossa syöttövirtaus on kohtisuorassa kalvopintaan nähden (Mulder, 1996). Tällöin membraanin pinnalle jäävät membraanin huokoskokoa suuremmat komponentit ja permeaatti läpäisee membraanin. Kuvassa 7 on esitetty dead-end-tyylinen suodatus.



Kuva 7. Dead-end-suodatustapa. Keskellä membraani, jonka läpi voidaan suodattaa eri liuoksia. (Mukailtu, Mulder, 1996)

5.6 Membraanin modifiointi nanoselluloosalla

Membraanit modifioitiin suodattamalla membraanin läpi nanoselluloosaliuoksia. Modifioinnin tarkoituksena oli, että membraanin huokosiin tarttui nanoselluloosafibrillejä pienentäen sen huokoskokoa. Membraanin retentiot mitattiin 0,8 bar paineessa suodattamalla konsentraatioltaan 300 ppm:n PEG- ja PEO-liuoksia (kts. kpl 5.2) suodatinlaitteessa. Näytteet otettiin syötöstä, permeaatista ja konsentraatista. Uuden nanoselluloosaliuoksen testaamiseen otettiin käyttöön aina uusi membraani.

5.7 Analyysit

Suodatinlaitteesta saadut näytteet analysoitiin SHIMADZU TOC-L Total organic carbon analyzer -laitteella. TOC:lla saatiin selville näytteen kokonaishiilipitoisuus (SHIMADZU, 2019), josta voitiin määrittää membraanin retentio. Nanoselluloosaliuoksille tehtiin partikkelikokoanalyysi käyttäen Malvern Zetasizer Nano:a, koska haluttiin tietää nanoselluloosan keskimääräinen koko. Valmistusmenetelmästä riippuen nanoselluloosan keskimääräinen koko on voinut vaihdella, joka voi vaikuttaa nanoselluloosan kiinnittymisen membraanimatriisiin. Nanoselluloosan rakenteen määritykseen käytettiin myös Hitachi SU3500 Scanning Electron Microscope (SEM), pyyhkäisyelektronimikroskooppia. PerkinElmer FT-IR-spektrometer Frontier-spektrometrillä tutkittiin myös, kuinka hyvin nanoselluloosa on tarttunut membraanin päälle vai onko sitä päässyt membraanin läpi permeaattiin.

5.8 Käytetyt yhtälöt

Membraanin vuo laskettiin yhtälöllä (1):

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (1)$$

jossa m membraanin läpäisseen veden massa, kg

A membraanin suodatuspinta-ala, m^2

t suodatukseen kulunut aika, h

Membraanin permeabiliteetti määritettiin vuo paineen funktiona-kuvaajan kulmakertoimesta yhtälöllä (2):

$$P = \frac{\Delta J}{\Delta p} \quad (2)$$

Membraanin retentio R laskettiin sen läpäisseen permeaattiliuoksen konsentraation ja syöttöliuoksen konsentraation avulla:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \cdot 100\% \quad (3)$$

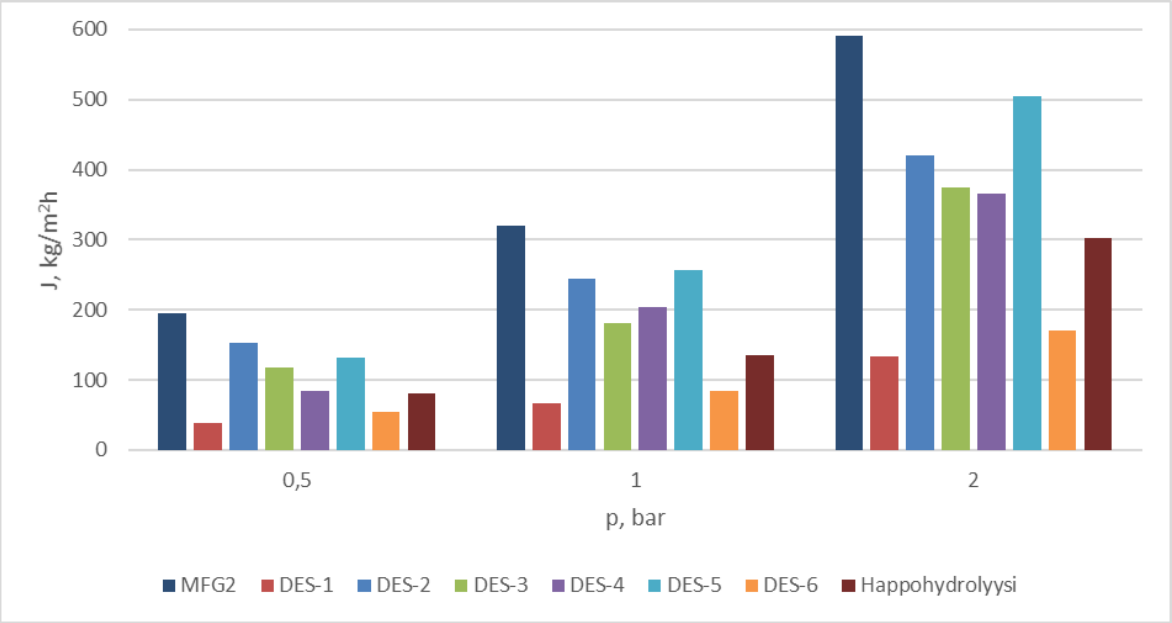
jossa c_p permeaattiliuoksen konsentraatio, mg/l

c_f syöttöliuoksen konsentraatio

6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

6.1 Polysulfonimembraanilla tehdyt kokeet

Membraanien vuot laskettiin yhtälöllä (1). Kuvassa 8 on esitetty nanoselluloosalla modifioitujen mikrosuodatusmembraanien vuot paineen funktiona. Suodatettujen nanoselluloosaliuosten määrät olivat happohydrolyysillä valmistetussa nanoselluloosassa 50 ml ja kaikissa muissa kokeissa 25 ml.



Kuva 8. Lasketut vuot MFG2-membraanilla. Suodatettu nanoselluloosaliuos DES-membraaneille 25ml, happohydrolyysille 50ml, sekoitus 250 rpm, paineet 0,5, 1 ,2 bar.

Kuvasta huomataan, että nanoselluloosamembraanien vuot ovat pienempiä, kuin MFG2:n puhdasvesivuo. Vuon aleneminen viittaa siihen, että membraanin päälle on muodostunut nanoselluloosakerros. Nanoselluloosakerroksella on kuitenkin tulosten perusteella vuota alentava vaikutus. Membraania modifioidessa kuitenkin haluttiin vuon pysyvän vähintään yhtä hyvänä, kuin referenssimembraanin puhdasvesivuo. Vuon arvot vaihtelevat myös suuresti eri nanoselluloosamembraaneilla, mikä johtuu todennäköisesti siitä, että eri valmistusmenetelmillä tehtynä nanoselluloosa on erilaista. Eri valmistusmenetelmillä on todennäköisesti ollut myös vaikutusta nanoselluloosan kiinnittymisessä membraanin pintaan.

Taulukossa III on esitetty modifioiduille membraaneille lasketut permeabiliteetit ja retentiot. Membraanin permeabiliteetti määritettiin yhtälöllä (2) ja retentio laskettiin yhtälöllä (3). Retentioita määritettäessä membraanin läpi suodatettiin 300 kDa PEO-liuosta.

Taulukko III. MFG2-membraanilla tehtyjen permeabiliteettikokeiden sekä retentiokokeiden tulokset.

Membraani	**Permeabiliteetti, kg/(m^{2}hbar)**	**Retentio, %**
MFG2, referenssimembraani	264	81,8
DES-1, selluloosamäärä 0,2g	65	12,2
DES-2, selluloosamäärä 0,5g	178	35,5
DES-3, selluloosamäärä 1g	155	56,7
DES-4, valkaisematon selluloosa	184	86,1
DES-5, puuhakkeesta eristetty α-selluloosa	248	80,4
DES-6, tehosekoittimella jauhettu	79	84,3
Happohydrolyysi	151	73,3

Taulukosta nähdään, että modifioimattomalla membraanilla retentio on 81,8 %. Membraani modifioitiin nanoselluloosalla, koska haluttiin parantaa membraanin permeabiliteettiä ja retentiota. Retention tulisi kasvaa, kun nanoselluloosafibrillit tarttuvat membraanin huokosiin ja pienentää huokoskokoa (Zuo & Wang, 2013). Kuitenkin vain DES-4- ja DES-6-membraaneilla retentio on parantunut verrattuna MFG2-membraaniin. Permeabiliteetin ja retention välillä ei kuitenkaan ole yksiselitteistä yhteyttä, sillä DES-1-membraanilla on alhainen permeabiliteetti sekä retentio, kun taas DES-6-membraanilla on alhainen permeabiliteetti, mutta korkea retentio. Syy voi olla siinä kuinka, valmistusmenetelmästä riippuen, nanoselluloosakuidut kiinnittyvät membraanin huokosiin ja minkä kokoisia kuidut ovat. Mahdollista on myös, että nanoselluloosaa on suodattunut membraanin läpi permeaattiin vuokokeiden aikana.

Membraanin läpi permeaattiin suodattunut nanoselluloosa on todennäköisin syy sille, miksi retentiot olivat modifioimattomaan membraaniin nähden alhaisia. TOC-analyysillä saatiin selville kokonaishiilipitoisuus, josta nähtiin membraanin läpi suodattunut nanosellu-

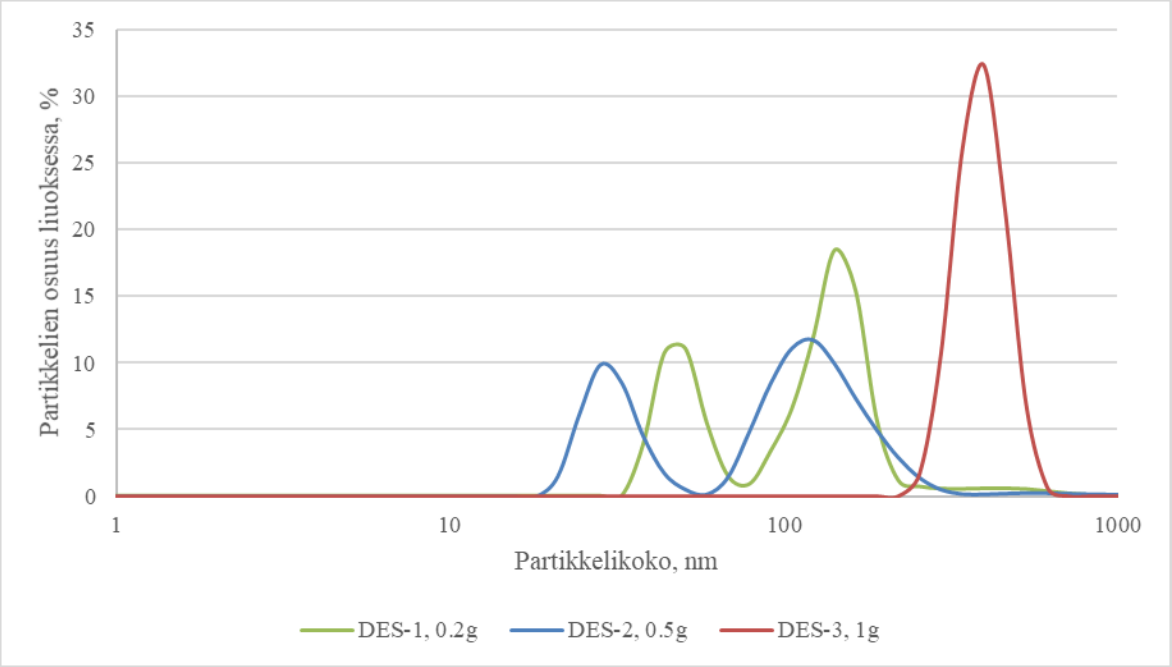
loosamäärä. Kokeet tehtiin suodattaen membraanin läpi ionivaihdettua vettä 0,5 bar paineessa. Taulukossa IV on esitetty TOC-analyysillä määritetyt permeaatin kokonaishiilipitoisuudet.

Taulukko IV. TOC-analyysillä määritetyt kokonaishiilipitoisuudet, josta nähdään membraanin läpi suodattunut nanoselluloosa. Kokeet tehtiin suodattaen membraanin läpi ionivaihdettua vettä.

Nanoselluloosamembraani	**Kokonaishiilipitoisuus, mg/l**
MFG2, referenssimembraani	0,6
DES-1, selluloosamäärä 0,2g	9,3
DES-2, selluloosamäärä 0,5g	1,2
DES-3, selluloosamäärä 1g	0,8
DES-4, valkaisematon selluloosa	5,3
DES-5, puuhakkeesta eristetty α-selluloosa	0,5
DES-6, tehosekoittimella hienonnettu	14
Happohydrolyysi	0,9

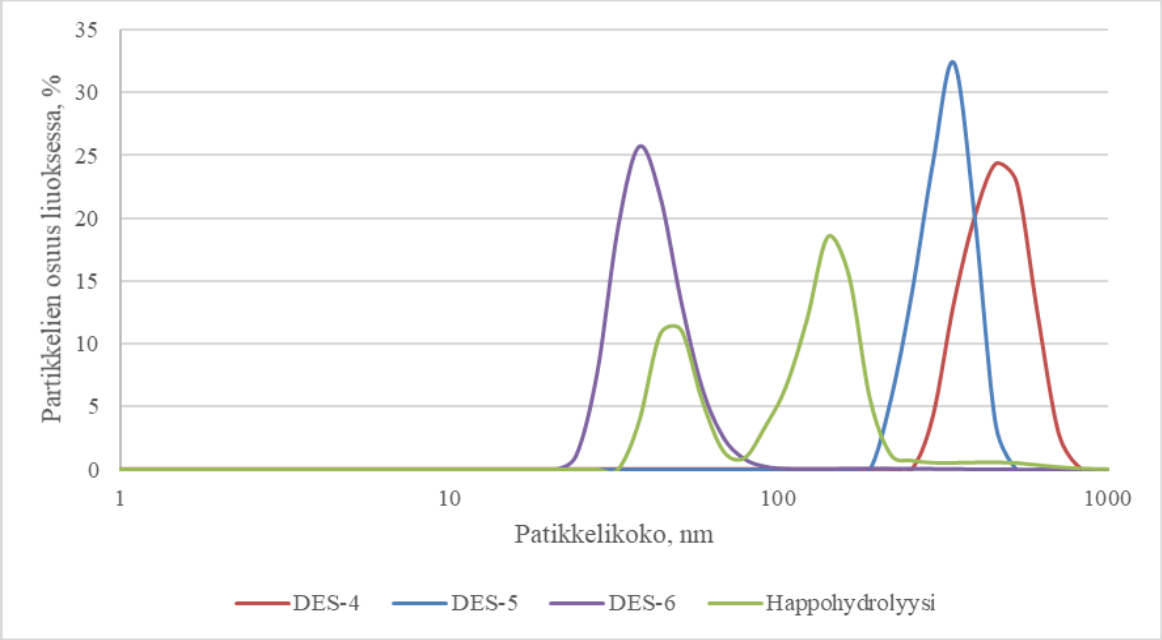
Taulukosta huomataan, että membraanien läpi on suodattunut nanoselluloosaa vaihteleva määrä. Modifioimattoman membraanin läpi on todennäköisesti suodattunut hieman hiilipitoista säilöntäaineita ja siksi tuloksissa on referenssimembraanin kohdalla 0,6 mg/l. Eniten membraanin läpi on päässyt nanoselluloosaa DES-6-membraanilla. Membraanin huokoskoko oli 0,2 μm, jolloin sitä pienemmät nanoselluloosakuidut ovat todennäköisesti suodattuneet membraanin läpi. Näiden tulosten perusteella päätettiin tehdä partikkelikokoanalyysi nanoselluloosaliuoksille.

Nanoselluloosan partikkelikokoa tutkittiin Malvern Zetasizer Nano:lla. Partikkelikoko riippuu nanoselluloosan valmistusmenetelmästä ja lisätystä selluloosan määrästä. Kuvissa 9 ja 10 on esitetty selluloosan määrän vaikutus partikkelikokoon sekä valmistusmenetelmän vaikutus partikkelikokoon. Kuvat ovat esitetty logaritmisena asteikkona, jossa on partikkeleiden prosentuaalinen osuus liuoksessa partikkelikoon funktiona.



Kuva 9. Selluloosan määrän vaikutus partikkelikokoon.

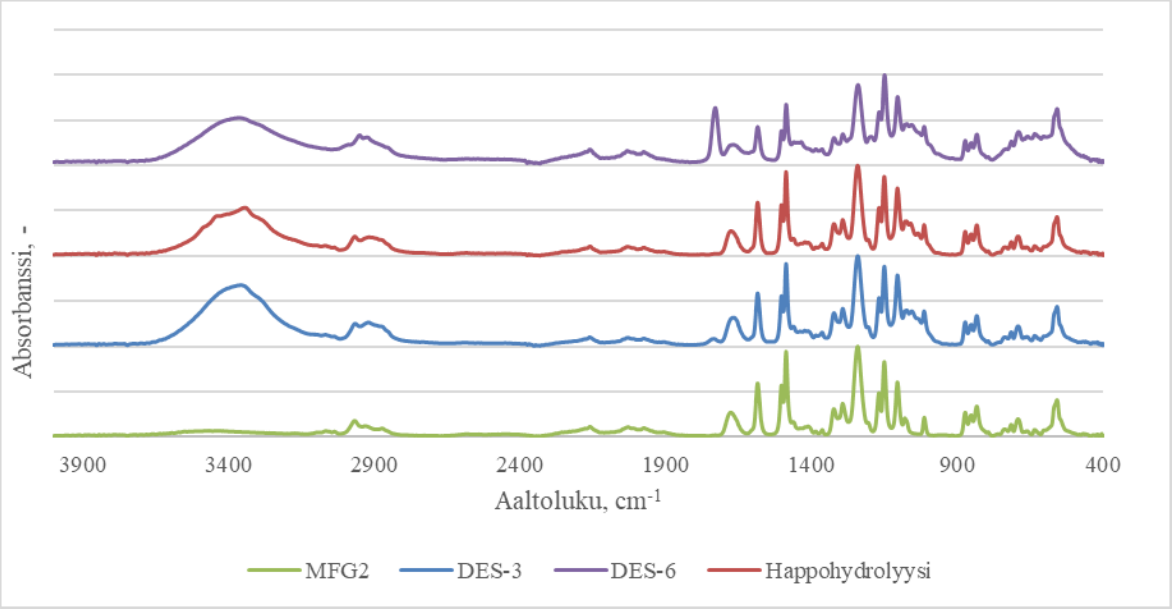
Kuvasta nähdään 9, että mitä enemmän nanoselluloosan valmistusvaiheessa lisätään selluloosaa, sitä suurempi on liuoksen keskimääräinen partikkelikoko, mutta myös sitä tasalaatuisempia nanoselluloosakuituja liuoksessa on. Ultra-turrax-homogenisaattori on hienontanut selluloosaa pienemmäksi, mitä vähemmän selluloosaa on lisätty. DES-1- ja DES-2-nanoselluloosilla kuitenkin partikkelikoot ovat epätasaisia, mikä näkyy molempien liuosten kuvaajissa kahtena piikkinä. Partikkelikoon epätasaisuus DES-1- ja DES-2-membraaneilla on huonontanut, taulukon III mukaan, membraanien retentioita verrattuna DES-3-membraaniin. Myös esimerkiksi membraanin läpi suodattunut nanoselluloosamäärä on taulukon IV mukaan suurempi DES-1- ja DES-2-membraaneilla, kuin DES-3-membraanilla.



Kuva 10. Valmistusmenetelmän vaikutus partikkelikokoon.

Kuvasta 10 nähdään, että myös valmistusmenetelmä vaikuttaa partikkelikokoon merkittävästi. Tehosekoittimella hienonnetulla DES-6-liuoksella on pienin partikkelikokojakauma, noin 60 nm. Taulukon IV perusteella DES-6-membraanin läpi on kuitenkin suodattunut eniten nanoselluloosaa, mutta taulukon III perusteella membraanin retentio on kasvanut modifioimattomaan membraaniin nähden. Nämä tulokset viittaavat siihen, että suodatettu nanoselluloosamäärä on todennäköisesti ollut suurempi, kuin mitä olisi ollut tarpeen. Happohydrolyysimenetelmällä valmistettu nanoselluloosa on partikkelikooltaan pientä, mutta epätasaista, mikä näkyy kahtena piikkinä kuvaajassa. DES-4- ja DES-5-liuoksilla nanoselluloosa on hienontunut tasalaatuiseksi, mutta keskimääräinen partikkelikoko on suurempi. Taulukon III mukaan DES-4-, DES-5- ja DES-6-membraaneilla oli modifioiduista membraaneista suurimmat retentiot. Tällöin voidaan todeta, että partikkelikooltaan tasainen nanoselluloosa on membraanien modifioinnissa tärkeässä asemassa siinä, miten nanoselluloosa jää membraanin matriisiin.

FTIR-spektrometrillä haluttiin vielä varmistaa, että nanoselluloosaa on tarttunut membraanin päälle, eikä kaikki ei ole suodattunut membraanin läpi. Kuvassa 11 on esitetty modifioimattoman membraanin IR-spektri sekä modifioitujen DES-3-, DES-6- ja happohydrolyysimembraanien spektrit. Kuva on esitetty absorbanssina aaltoluvun funktiona.



Kuva 11. IR-spektrit referenssimembraanille, DES-3-, DES-6- ja happohydrolyysimembraaneille.

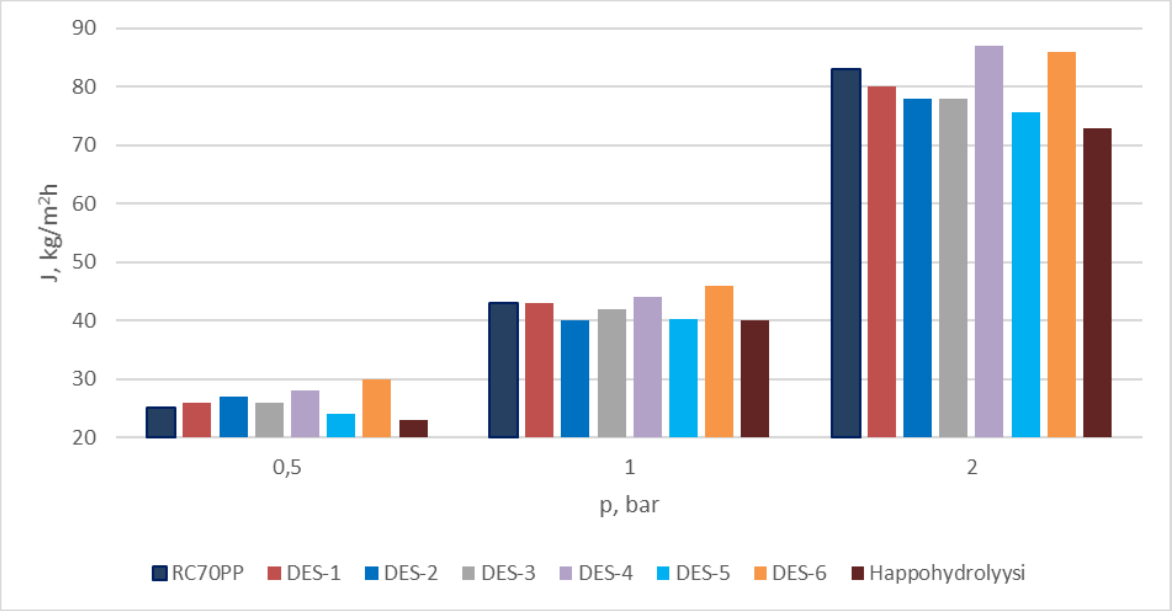
MFG2-membraanin spektrissä esiintyy piikkejä aaltolukualueella 400-1700 cm^{-1}. Piikit tulevat polysulfonin molekyylikaavassa esiintyvistä hiilivedyistä ja bentseenirenkaista. Suurimmat erot modifioimattoman ja modifioitujen membraanien spektreissä ovat aaltolukualueella 3000-3500 cm^{-1}. Modifioitujen membraanien spektreihin loivan piikin aiheuttavat nanoselluloosan molekyylikaavassa olevat hydroksyyliryhmät (-OH). Hydroksyyliryhmiä ei polysulfonin rakennekaavassa ole, minkä vuoksi piikkiä ei MFG2-membraanin spektrissä ole. IR-spektrien perusteella nähdään, että modifioitujen membraanien matriisiin on jäänyt nanoselluloosaa, eikä kaikki ole suodattunut membraanin läpi.

MFG2-membraanilla tehdyistä kokeista ei saatu membraanin ominaisuuksia parantavia tuloksia. Syynä tuloksiin on todennäköisesti polysulfonimembraanin suuri huokoskoko ja membraanin materiaali. Myös eri menetelmillä valmistetut nanoselluloosaliuokset ovat todennäköisesti kiinnittyneet membraanin pintaan eri tavoin. MFG2 on avoin membraani, joten nanoselluloosaa on tulosten perusteella suodattunut membraanin läpi permeaattiin.

6.2 Regeneroidulla selluloosa-asetaattimembraanilla tehdyt kokeet

Polysulfonimembraanilla saatujen tulosten perusteella päätettiin seuraavat kokeet tehdä suljetummalla, regeneroidusta selluloosa-asetaatista valmistetulla RC70PP-ultrasuodatusmembraanilla (kts. kpl 5.1). Selluloosa-asetaatti voi olla parempi pohjamembraanimateriaali, koska sekä membraani että nanoselluloosaliuos ovat selluloosapohjaisia.

Membraanille tehtiin samat kokeet, kuin MFG2-membraanille. Vuot on laskettu yhtälöllä (1). Membraanin läpi suodatettiin 25 ml nanoselluloosaliuosta ja jokaiseen suodatukseen otettiin käyttöön puhdas pohjamembraani. Kuvassa 12 on esitetty ultrasuodatusmembraanilla tehdyt vuokokeet.



Kuva 12. Lasketut vuot RC70PP-membraanilla. Suodatettu nanoselluloosa 25 ml, sekoitusnopeus 250 rpm, paineet 0,5,1,2 bar.

Kuvasta nähdään, että modifioitujen membraanien vuot ovat lähes yhtä hyvät, kuin modifioimattoman membraanin. DES-4- ja DES-6-membraaneilla 2 bar paineessa vuot ovat selkeästi suurempia RC70PP-membraaniin nähden. Vuo-arvojen vaihtelut ovat myös paljon pienemmät, kuin MFG2-membraanilla.

Suodatinlaitteesta saaduille näytteille tehtiin myös TOC-analyysi, josta määritettiin membraanien retentiot. Retentiokokeet tehtiin 8 kDa PEG-liuoksella. Membraanin permeabiliteetti määritettiin yhtälöllä (2) ja retentio yhtälöllä (3). Taulukossa V on esitetty membraanien vuot sekä lasketut retentiot.

Taulukko V. RC70PP-membraanilla tehtyjen permeabiliteetti- ja retentiokokeiden tulokset.

Membraani	**Permeabiliteetti, kg/m^{2}hbar**	**Retentio, %**
RC70PP, referenssimembraani	39	87,4
DES-1, selluloosamäärä 0,2g	36	98,1
DES-2, selluloosamäärä 0,5g	35	98,3
DES-3, selluloosamäärä 1g	35	98,2
DES-4, valkaisematon selluloosa	40	95,2
DES-5, puuhakkeesta eristetty α-selluloosa	35	98,1
DES-6, tehosekoittimella jauhettu	38	98,3
Happohydrolyysi	33	95,9

Taulukosta huomataan, että modifioitujen nanoselluloosamembraanien retentiot ovat kasvaneet modifioimattomaan membraaniin nähden 8-11 prosenttiyksikköä. Myös modifioitujen membraanien permeabiliteetit ovat lähes yhtä suuret, kuin RC70PP-membraanin. Membraaneja onnistuttiin modifioimaan niin, että referenssimembraaniin nähden retentio paranee huomattavasti, mutta permeabiliteetti ei laske paljon. Taulukosta erottuvat kolmen membraanin tulokset. DES-2-membraanilla on retentio 98,3 %, mutta permeabiliteetti on vain 35 kg/(m^{2}hbar) ja DES-4-membraanilla retentio on vain 95,2 %, mutta permeabiliteetti on jopa 40 kg/(m^{2}hbar). DES-6-membraanilla puolestaan retentio on 98,3 % ja permeabiliteetti 38 kg/(m^{2}hbar). Näiden tulosten perusteella voidaan todeta, että DES-6-membraanilla on retentio-permeabiliteettisuhde tehdyistä membraaneista paras.

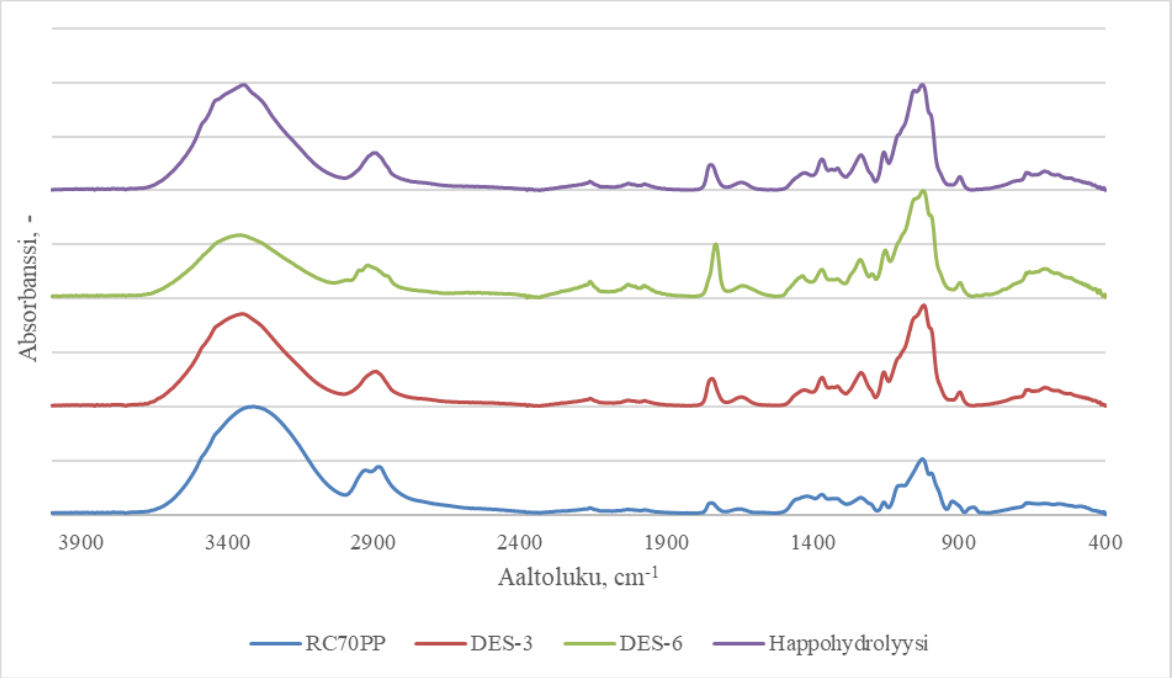
Modifioiduille membraaneille määritettiin TOC-analyysillä kokonaishiilipitoisuus, josta voitiin nähdä suodatuksen aikana membraanin läpi mennyt nanoselluloosa. Kokeet tehtiin suodattaen membraanin läpi ionivaihdettua vettä 0,5 bar paineessa. Taulukossa VI on esitetty näytteiden kokonaishiilipitoisuudet, joista voidaan nähdä membraanin läpi suodattunut nanoselluloosa.

Taulukko VI. TOC-analyysillä määritetyt kokonaishiilipitoisuudet, josta nähdään membraanin läpi suodattunut nanoselluloosa. Kokeet tehtiin suodattamalla membraanin läpi ionivaihdettua vettä 0,5 bar paineessa.

Membraani	**Kokonaishiilipitoisuus, mg/l**
RC70PP, referenssimembraani	-
DES-1, selluloosamäärä 0,2g	3,4
DES-2, selluloosamäärä 0,5g	5,2
DES-3, selluloosamäärä 1g	1,7
DES-4, valkaisematon sellu	2,0
DES-5, puuhakkeesta eristetty α-selluloosa	3,1
DES-6, tehosekoittimessa jauhettu	1,1
Happohydrolyysi	11,9

Tuloksista huomataan, että membraanin läpi suodattunut nanoselluloosamäärä on yleisesti pieni. Kuitenkin läpisuodattumista on tapahtunut, vaikka membraaniksi valittiin huokoskooltaan suljetumpi membraani. Happohydrolyysimembraanilla suodattunut nanoselluloosamäärä on huomattavasti suurempi muihin membraaneihin verrattuna. Koska membraanin läpi pääsee huokoskoosta riippumatta nanoselluloosaa, on suodatetulla nanoselluloosamäärällä modifioinnissa suuri merkitys. Näissä kokeissa membraanit modifioitiin suodattamalla 25 ml:ä nanoselluloosaa. Retentiotulokset olivat tällä suodatusmäärällä hyviä, jolloin läpi mennyt nanoselluloosa ei ole vaikuttanut tuloksiin.

Kuvassa 13 on esitetty referenssimembraanin spektri sekä modifioitujen DES-3-, DES-6- ja happohydrolyysimembraanien spektrit. Kuva on esitetty absorbanssina aaltoluvun funktiona.

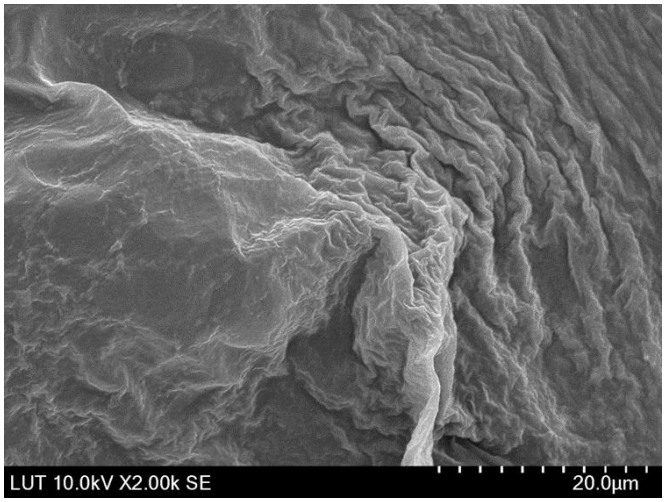


Kuva 13. IR-spektrit referenssimembraanille ja DES-3-, DES-6- ja happohydrolyysimembraaneille.

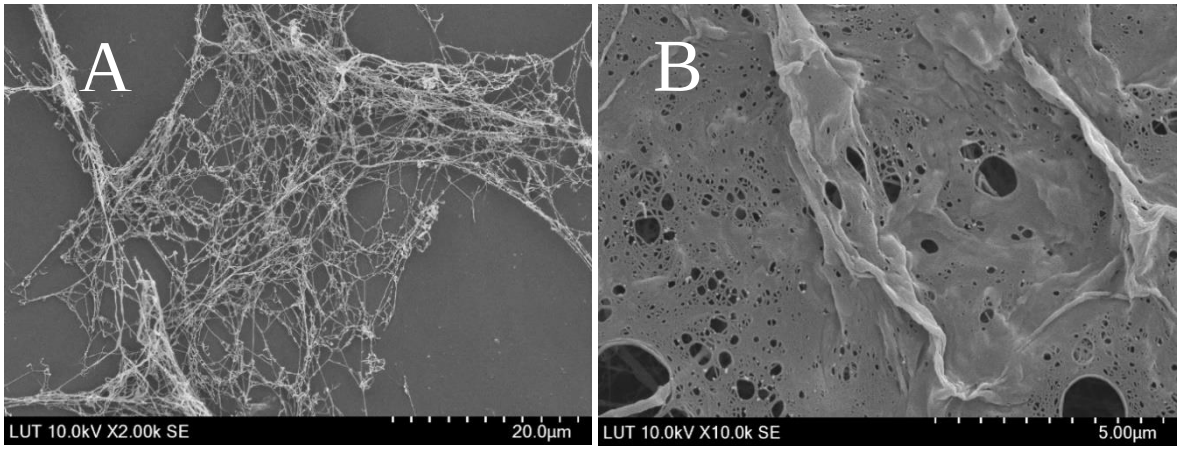
Membraanien spektreistä nähdään hydroksyyliryhmän (-OH) aiheuttama loiva piikki aaltolukualueella 3000-3500 cm^{-1} sekä hiilivetyjen aiheuttama piikki aaltolukualueella 2900 cm^{-1}. Suurimmat erot modifioimattoman ja modifioitujen membraanien välillä ovat aaltolukualueella 1000 cm^{-1} näkyvässä piikin koossa. Kyseisellä aaltolukualueella piikin aiheuttaa puhdas selluloosa. Nanoselluloosan molekyylikaava on sama, kuin selluloosan, jolloin membraanin matriisiin lisätty nanoselluloosa voimistaa selluloosan aiheuttamia piikkejä. Tällöin voidaan todeta, että nanoselluloosaa on jäänyt membraanin pintaan.

6.3 SEM-kuvat nanoselluloosaliuoksista

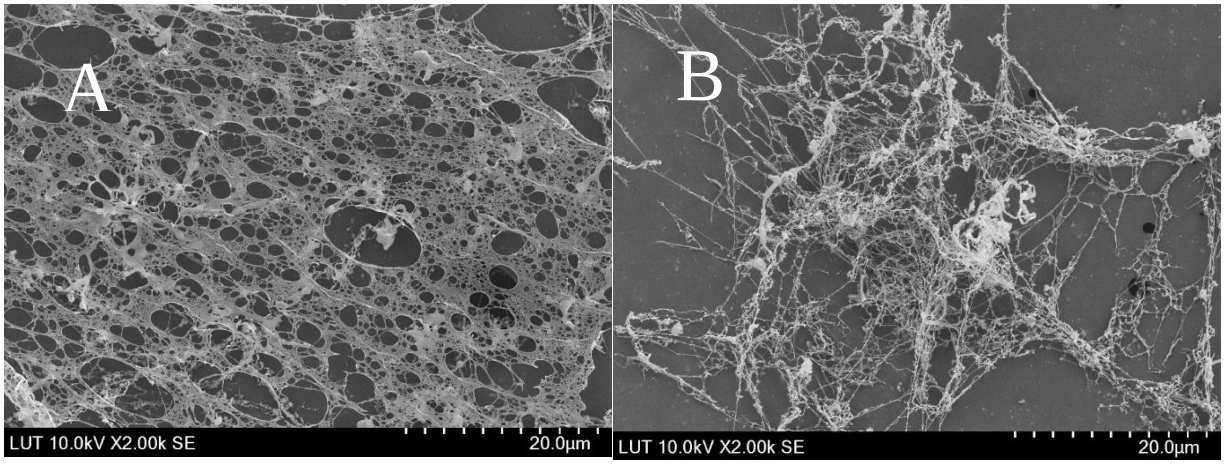
Kuvissa 14-18 on DES-1-, DES-2-, DES-3-, DES-4- ja DES-6-menetelmillä valmistettujen nanoselluloosaliuoksien pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat.



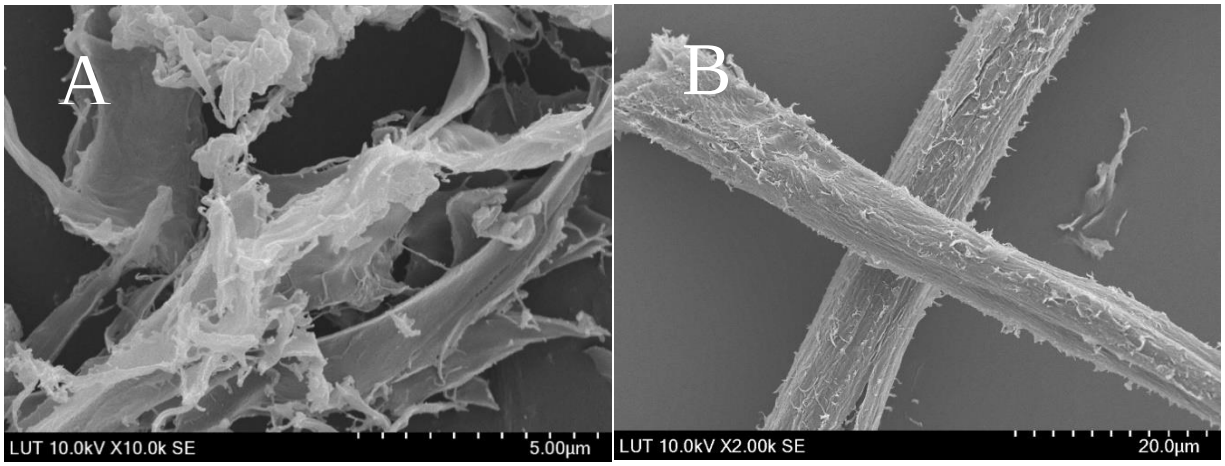
Kuva 14. SEM-kuva DES-1-menetelmällä valmistetusta nanoselluloosasta. Kuvassa ei ole erotettavissa erillisiä nanoselluloosafibrillejä.



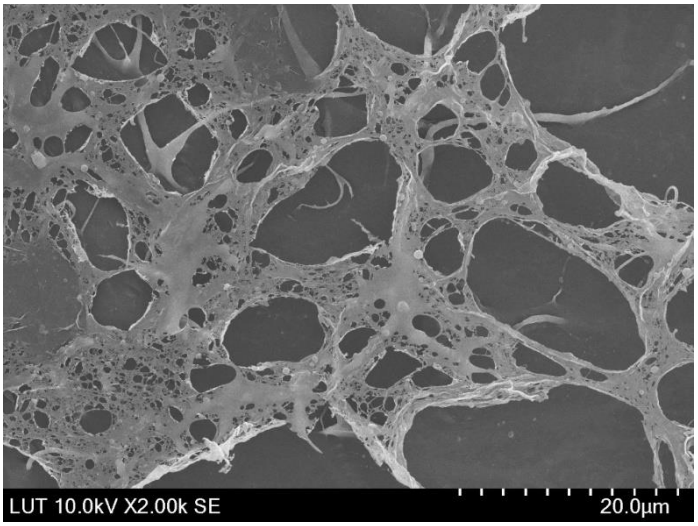
Kuva 15. SEM-kuva DES-2 menetelmällä tehdystä nanoselluloosasta. Kuvassa A on nähtävissä fibrillirypäs ja kuvassa B fibrilliverkko.



Kuva 16 A. SEM-kuva DES-3 menetelmällä valmistetusta nanoselluloosasta. Kuvassa fibrilliverkko A on nähtävissä fibrilliverkko ja kuvassa B fibrillikasauma.



Kuva 17 A. SEM-kuva DES-4-menetelmällä valmistetusta nanoselluloosasta. Kuvassa A on rikkoutuneita puukuituja ja kuvassa B ristiin suuria ja ehjiä puukuituja.



Kuva 18. SEM-kuva DES-6-menetelmällä valmistetusta nanoselluloosasta. Kuvassa verkkomaista nanoselluloosaa.

Kuvista huomataan, että valmistusmenetelmästä riippuen nanoselluloosassa esiintyy fibrillikasaumia ja -verkkoja. DES-1-nanoselluloosassa ei kuitenkaan ollut erotettavissa nanoselluloosaverkkoja eikä fibrillikasaumia, vaan tasaista nanoselluloosamassaa. Tulosten perusteella voidaan todeta, että massamainen rakenne ei ole modifioinnin kannalta optimaalinen. DES-2- ja DES-3-nanoselluloosissa nähdään, että riippuen näytteenottokohdasta, on nanoselluloosassa sekä verkkomaista rakennetta että fibrillikasaumia. DES-4-nanoselluloosan SEM-kuvissa näkyy suuria, ehjiä sekä rikkonaisia, puukuituja, jotka eivät ole hienonnusvaiheessa pilkkoutuneet. Syy pilkkoontumattomuuteen voi olla se, että nanoselluloosa valmistettiin valkaisemattomasta selluloosasta. Valkaisu poistaa selluloosassa olevan ligniinin (Liao et al., 2005). Nanoselluloosaliuokseen on jäänyt suuria pilkkoutumattomia puukuituja ligniinin ollessa yhä selluloosan rakenteessa. DES-6-nanoselluloosassa puolestaan oli SEM-kuvissa nähtävissä ainoastaan nanoselluloosaverkkoja, eikä fibrillikasaumia ollut erotettavissa. Kuvista ei pystytä erottamaan yksittäisten nanoselluloosien pituutta, koska ne ovat kietoutuneet toisiinsa. Permeabiliteetti- ja retentiokokeiden perusteella DES-6-membraanilla on saatu parhaat tulokset, joten voidaan olettaa verkkomaisen rakenteen olevan optimaalinen membraanin modifioimiseen.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää, voidaanko suodatusmembraania modifioida nanoselluloosalla ja parantaa membraanin retentiota huonontamatta permeabiliteettiä. Kokeet tehtiin polysulfonista valmistetulla mikrosuodatusmembraanilla ja regeneroidusta selluloosa-asetaatista valmistetulla ultrasuodatusmembraanilla. Membraanit modifioitiin eri menetelmillä valmistetuilla nanoselluloosaliuoksilla ja tulokset analysoitiin Zetasizer nano:lla, SEM:llä, FTIR-spektrometrillä sekä TOC-analyysillä.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että mikrosuodatusmembraanin ominaisuudet eivät parantuneet modifioinnilla. Modifioitujen nanoselluloosamembraanien retentiot laskivat huomattavasti verrattuna modifioimattomaan membraaniin. DES-4- ja DES-6-membraaneilla kuitenkin saavutettiin muutaman prosenttiyksikön kasvu modifioimattomaan membraaniin nähden. Myös jokaisen membraanin permeabiliteetit alenivat verrattaessa modifioimattomaan membraaniin. Syy on todennäköisesti pohjamembraanin suuri huokoskoko ja materiaali, jolloin nanoselluloosa on suodattunut membraanin läpi veden mukana ja tukkinut membraanin huokosrakennetta. Modifioimalla ultrasuodatusmembraania retentiot kasvoivat 8-11 prosenttiyksikköä, eivätkä membraanin permeabiliteetit alentuneet huomattavasti.

Analyysien perusteella DES-6-membraanilla saavutettiin parhaat tulokset regeneroidun selluloosa-asetaattimembraanin modifioimiseen. Membraanin retentio parani lähes 11 prosenttiyksikköä modifioimattomaan membraaniin nähden ja permeabiliteetti aleni vain 1,2 kg/(m^2hbar). Tämä voi johtua siitä, että DES-6-nanoselluloosalla oli tasainen ja pienin keskimääräinen partikkelikoko. SEM-kuvien perusteella sillä oli verkkomainen rakenne, jolloin nanoselluloosa tarttuu hyvin membraanin pintaan pienentäen huokoskokoa. DES-6-menetelmällä myös tehosekoittimen hienonnusaika oli 1,5 tuntia pienempi, kuin muissa kokeissa käytetyllä Ultra-turrax-homogenisaattorilla.

Nanoselluloosalla modifioimista voitaisiin jatkossa testata pienemmän huokoskoon mikrosuodatusmembraanilla. Myös suodatettavaa nanoselluloosamäärää olisi aiheellista tutkia lisää. Nanoselluloosan kiinnittymistä pohjamembraaniin voitaisiin optimoida, jotta vältyttäisiin nanoselluloosan suodattumiselta membraanin läpi. Tätä voitaisiin selvittää testaamalla eri pohjamembraanimateriaaleja. Tämän tutkimuksen perusteella selluloosa-asetaattimembraani toimii hyvin nanoselluloosan pohjamembraanina.

LÄHDELUETTELO

Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Lapidot S., Shoseyov O., 2016, Nanocellulose, a tiny fiber with huge application. *Current opinion in Biotechnology*, Vol. 39, s.76-88.

Alfa Laval, Flat Sheet Membranes, 2018, [ONLINE], [viitattu 8.2.2019]. Saatavilla: http://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/Flat-sheet-membranes/UF-flat-sheet/#sthash.13d9kASh.dpuf

American Membrane Technology Association, Industrial Application of Membranes, 2014, [ONLINE], [viitattu 28.2.2019], saatavilla: https://www.amtaorg.com/wp-content/uploads/20_Industrial_Applications_of_Membranes.pdf

Brinchi L., Cotana F., Fortunati E. and Kenny J., 2013, Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. Carbohydrate Polymers, Vol. 94, s. 154-169.

Castel C., Favre E., 2017, Membrane separations and energy efficiency. *Journal of membrane science*, Vol.548, s. 345-357.

CelluForce, Core Properties, 2016, [ONLINE], [viitattu 18.1.2019], saatavilla: https://www.celluforce.com/en/products/core-properties/

Cheryan M., *Ultrafiltration handbook*, Technomic Publishing Company, Inc, Pennsylvania, 1986, s. 39-42

Encylopaedia Britannica, 2018, Cellulose, [ONLINE], [viitattu 27.12.2018], saatavilla: https://www.britannica.com/science/cellulose

Guo W., Ngo H., Li J., 2012, A mini-review on membrane fouling, *Bioresource Technology*, Vol.122, s. 27-34.

Geise G., Lee H-S., Miller D., Freeman B., McGrath J., Paul D., 2010, Water purification by membranes: The role of polymer science, *Journal of Polymer Science*, Vol. 48, s.1685-1718

Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinai H., Al-Obeidani S., Al-Belushi R., Jackson D., 2005, Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review, *Separation Science and Technology*. Vol. 39, s. 2261–2297

Hesampour M., 2009, Treatment of oily wastewater by ultrafiltration: the effect of different operating and solution conditions, *väitöskirja*, Lappeenranta University of Technology, Acta Universitatis Lappeenrantaensis 361.

Huang, L., Zhao, S., Wang, Z., Wu, J., Wang, J., Wang, S., 2016, In situ immobilization of silver nanoparticles for improving permeability, antifouling and anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane, *Journal of Membrane Science*, Vol.499, s.269-281.

Johnsy G & Sabapathi S.N, 2015, Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties and applications, Nanotehcnology Science and Applications, Vol.8, s.45-54.

Kang X., Kuga S., Wang C., Zhao Y., Wu M., Huang Y., 2018, Green preparation of cellulose nanocrystal and its application, ACS Sustainable Chemistry&Engineering, Vol.6, s. 2954-2960.

Kangas H., opas selluloosananomateriaaleihin, 2014, s.7-14, VTT Technology 199, [ONLINE], [viitattu 28.12.2018], saatavilla: https://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2014/T199.pdf

Kuo Y.N., Hong H, 2004, A new method for cellulose membrane fabrication and the determination of its characteristics, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 285, s. 232-238.

Li P., Sirviö J A., Haapala A., Liimatainen H., 2016, Cellulose Nanofibrils from Nonderivatizing Urea-Based Deep Eutectic Solvent Pretreatments, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.9, 2846-2855.

Liao W., Wen Z., Hurley S., Liu Y., Liu C., Chen S., 2005, Effects of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from dairy manure, *Cellulose*, Vol 121-124, s. 1018-1030

Malakhov A.O., Anokhina T.S., Petrova D.A., Vinokurov V.A., Volkov A.V, 2018, Nanocellulose as a Component of Ultrafiltration Membranes, *Petroleum Chemistry*, Vol. 58, s. 923-933.

Mansourpanah, Y., Madaeni, S. S., Adeli, M., Rahimpour, A., Farhadian, A., 2009, Surface Modification and Preparation of Nanofiltration Membrane from Polyethersulfone/Polyimide Blend–Use of a New Material (Polyethyleneglycol-Triazine), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.112, 2888-2895.

Mautner A., Lee K.Y., Tammelin T., Mathew A.P., Nedoma A.J., Li K., Bismarck A., 2014, Cellulose nanopapers as tight aqueous ultrafiltration membranes, *Reactive&Functional Polymers*, Vol.86, s. 209-214.

Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996, s.51-52, s.8, s.286, s.291

Muoviteollisuus Ry, 2019, Muovisanastoa, [ONLINE], [viitattu 8.2.2019], saatavilla: https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/sanasto/?ltr=16&tag=231

Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L. & Duarte, A. R. C., 2014, Natural Deep Eutectic Solvents –Solvents for the 21st Century, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol.2, s. 1063-1071.

Saqib J., Aljundi I.H., 2015, Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: state-of-the-art review, *Journal on Water Process Engineering*, Vol. 11, s. 68-87

Shen J., Ruan H., Wu Li., Gao., Cong., 2011, Preparation and characterization of PES-SiO_2 organic-inorganic composite ultrafiltration membrane for raw water pretreatment, *Chemical Engineering Journal*, Vol.186, s. 1272-1278

SHIMADZU, 2019, kotisivu, [ONLINE], viitattu 7.2.2019, saatavilla: https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l4.html

Sigma-Aldrich, 2019, Cellulose-acetate, [ONLINE], [viitattu 21.3.2019], saatavilla: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/celluloseacetate12345900435711?lang=fi&region=FI

Sigma-Aldrich, 2019, Polyethylene Glycol (PEG) Selection Guide, [ONLINE], [viitattu 8.2.2019], saatavilla: https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/polyethylene-glycol-selection-guide.html

Sirviö J.A., Li P., Haapala A., Liimatainen H., 2016, Cellulose nanofibrils from nonderivatising urea- based deep eutectic solvent pretreatment, ACS Applied Materials&Interfaces, Vol.9, 2846-2855

Soyekwo F., Zhang Q., Lin X., Wu X., Zhu A., Liu Q., 2016, Facile preparation and separation performances of cellulose nanofibrous membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133(24)

Soyekwo F., Zhang Q.G., Deng C., Gong Y., Zhu A.M., Liu Q.L., 2013, Highly permeable cellulose acetate nanofibrous composite membranes by freeze-extraction, *Journal of Membrane Science*, Vol.454, s.339-345

Sukma F.M, Culfaz-Emece P.Z., 2018, Cellulose membranes for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, Vol. 545, s. 329-336.

The European Chemicals Agency, REACH-asetus tutuksi, [ONLINE], [viitattu 28.12.2018], saatavilla: https://echa.europa.eu/fi/regulations/reach/understanding-reach

Thrambiraj S., Ravi Shakaran D., 2017, Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton, *Applied Surface Science*, Vol.412, 405-416.

Voisin H., Bergström L., Liu P., Mathew A., 2017, Nanocellulose-Based Materials for Water Purification, *Nanomaterials,* Vol.7, 57.

VTT, 2017, Uudenlaista liiketoimintaa selluloosasta, [ONLINE], [viitattu 27.12.2018], saatavilla: https://www.vtt.fi/Impulssi/Pages/Uudenlaista-liiketoimintaa-selluloosasta.aspx

VTT, 2011, Tehokkaampaa vedenpuhdistusta suodattimien reaaliaikaisella seurauksella, [ONLINE], [viitattu 24.3.2019], saatavilla: https://www.vtt.fi/medialle/uutiset/tehokkaampaa-vedenpuhdistusta-suodattimien-reaaliaikaisella-seurannalla

Zhao S., Yan W., Shi M., Wang Z., Wang J., Wang S., 2015, Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone, *Journal of Membrane Science*, Vol.478, 105-116

Zuo G., Wang R., 2013, Novel membrane surface modification to enhance anti-oil fouling property for membrane distillation application, *Journal of Membrane Science*, Vol.477, 26-35.