

**Tekniikan kandidaatintyö**

**Biopohjaisten muovien prosessointi ja käyttö  
erotusväliaineina**

Lappeenranta 2020

Mandi Teinilä

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Kandidaatintyö 2020

# **Biopohjaisten muovien prosessointi ja käyttö erotusväliaineina**

## **Tiivistelmä**

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Mandi Teinilä

Biopohjaisten muovien prosessointi ja käyttö erotusväliaineina

Kandidaatintyö

Syksy 2020

38 sivua, 6 kuvaa

Työn ohjaaja: Arto Pihlajamäki

Hakusanat: biomuovi, biopohjaiset muovit, erotustekniikka, erotusväliaine, muovin kierrätys

Työn tavoitteena oli tutkia miten biopohjaiset polymeerit sopivat erotusväliaineiksi, kuinka niiden käyttöä voitaisiin edistää ja kierrätystä tehostaa. Polymeerien käyttö erotusväliaineina on hyvin yleistä ja lähes kaikki öljypohjaiset polymeerit olisi kemiallisesti mahdollista valmistaa myös biopohjaisena. Täysin öljypohjaisia vastaavat biopohjaiset polymeerit, kuten biopohjainen PE, PP ja PET on helppo ottaa käyttöön, mutta öljypohjaisista polymeereistä poikkeavat biopolymeerit, kuten PLA, PHA ja PTT vaativat tapauskohtaista tutkimusta ennen erotusprosessia. Esimerkiksi biohajoavuus voi haitata erotusprosessia. Biomuoveja voidaan prosessoida mm. muokkaamalla luonnosta löytyviä polymeerejä tai polymeroimalla esim. tärkkelyksestä valmistettuja monomeerejä.

Biopohjaisten polymeerien yleistymistä on jarruttanut prosessoinnin korkea hinta, pienet saannit ja raaka-aineiden kilpailu ruuantuotannon kanssa. Biomuovit voivat haitata jo olemassa olevaa muovien kierrätystä aiheuttaen epäpuhtauksia ja tukoksia prosessiin. Biomuovien yleistymistä vauhdittavat lainsäädäntö, kuluttajien mielipiteet, sekä öljyn hinnan kasvu, joka tasaa öljypohjaisten ja biopohjaisten muovien hintaeroja.

## Sisällys

Lyhenneluettelo.....	5
1 Johdanto .....	6
2 Erotusväliaineet.....	7
3 Biomuovit.....	8
3.1 Tärkkelyspohjaiset biomuovit.....	9
3.1.1 TPS.....	11
3.1.2 Tärkkelyspohjaisten biomuovien kierrätys .....	12
3.1.3 Tärkkelyspohjaisten biomuovien hinta .....	12
3.2 Selluloosasta valmistetut biomuovit .....	12
3.3 Biopohjaiset polyesterit.....	13
3.3.1 PHA.....	13
3.3.2 PLA .....	16
3.3.3 Biopohjainen PTT .....	19
3.3.4 Biopohjainen polyetylenitereftalaatti .....	21
3.4 Biopohjaiset vinyylipolymeerit.....	23
3.4.1 Biopohjainen polyeteeni.....	23
3.4.2 Biopohjainen PVC biopohjaisesta polyeteenistä.....	25
3.4.3 Biopohjainen polypropeeni .....	26
3.5 Biopohjainen epoksihartsi.....	27
3.5.1 Biopohjaisen epoksihartsin kierrätys .....	27
3.5.2 Biopohjaisen epoksihartsin hinta .....	27
4 Biomuovien tulevaisuus .....	28
5 Öljypohjaisten polymeerien korvaaminen biopohjaisilla erotusväliaineilla .....	30
6 Johtopäätökset.....	33
Lähteet.....	35

**Lyhenneluettelo**

DGEBA	bisfenoli A:n diglysidyylietteri
DMT	dimetyleenitereftalaatti
EDC	eteenidikloridi
MEG	monoetyleeniglykoli
PCL	polykaprolaktoni
PDO	1,3-propaanidioli
PE	polyeteeni
PEG	polyetyleeniglykoli
PET	polyeteenitereftalaatti
PHA	polyhydroksialkanoaatti
PHB	polyhydroksibutyraatti
P3HB	poly-3-hydroksibutyraatti
P4HB	poly-4-hydroksibutyraatti
PHBV	polyhydroksybutyraatti-co-valeraatti
PLA	polylaktidi
PLLA	poly-L-laktidi
PP	polypropeeni
PTT	polytrimetyleenitereftalaatti
PVC	polyvinylikloridi
TPA	tereftaalihappo
TPS	termoplastinen tärkkelys
VCM	vinylikloridimonomeeri
3HA	3-hydroksialkaanihappo (3HA)

## 1 Johdanto

Maapallon ilmasto lämpenee, ja syynä tähän ovat kasvihuonepäästöt. Uusiutumattomien luonnonvarojen käyttäminen vapauttaa ilmakehään ilmaston lämpenemistä nopeuttavia kaasuja, kuten hiilidioksidia ja metaania. Yksi uusiutumaton luonnonvara on öljy, jonka käytöstä ihmisten olisi luovuttava. Öljyvarannot hupenevat päivä päivältä, ja tällä hetkellä ihmiskunnan toiminta on hyvin riippuvainen öljystä. Öljyn hinta jatkaa kasvuaan tulevaisuudessa. Muovi on tärkeä öljynjalostuskohde ja raaka-aineena ainutlaatuinen, sekä vaikeasti korvattavissa. Muovi on kestävä ja helposti muovattavaa sekä kevyempää kuin monet muut materiaalit. Petrokemiallinen tuotanto, johon myös muovien tuotanto kuuluu, tuotti 3,3 miljoonaa tonnia hiilidioksidipäästöjä vuonna 2010 (Greene 2014). Muovia tuotettiin vuonna 2018 maailmassa yhteensä 359 miljoonaa tonnia (PlasticsEurope 2019).

Muovijätettä kertyy kaatopaikoille ja mikromuovia päätyy meriin. Suurin osa muoveista voitaisiin kierrättää mekaanisesti tai kemiallisesti uuden muovin raaka-aineiksi, mutta paljon muovia joutuu kuitenkin poltettavaksi. Vuonna 2019 Suomessa muovipakkauksien muovista vain 26 % päätyi kierrätykseen ja loput poltettiin (PlasticsEurope 2019). Tärkeää olisi siis kehittää keinoja, joilla muoveja voidaan prosessoida kasviperäisistä raaka-aineista ja ympäristöystävällisemmin. Muovien joutuminen meriin ja kaatopaikoille pitää estää ja kierrätystä tehostaa ja lisätä. Kierrättämällä jo olemassa olevia raaka-aineita säästetään rahaa, luontoa ja resursseja.

Polymeerejä käytetään paljon erotustekniikassa ja sopivat erotusväliaineet vähentävät turhaa luonnonvarojen käyttöä, säästävät rahaa ja johtavat parempaan lopputulokseen. Lähes kaikki polymeerit olisi mahdollista valmistaa myös biopohjaisena. Biomuovien ongelmina ovat olleet kallis ja tehoton tuotanto ja tarve suurelle viljelyalalle, jotta riittävä määrä raaka-ainetta voidaan saada (Shen et al. 2009). Vuonna 2017 biomuovien tuotantoon käytettyjen raaka-aineiden viljelyosuus oli 0,016 % maailman viljelyalasta. Vaikka biomuovien osuuden ei odoteta kasvavan suuresti lähivuosina, on tuotanto silti pois ruuantuotannosta ja muualta kuin ruokakasveista saatavien materiaalien kehittäminen olisi tärkeää. (Bioplastic Feedstock Alliance 2019.)

Kandidaatintyön tavoitteena on selvittää, miten uusiutumattomien luonnonvarojen käyttöä voidaan vähentää muoviteollisuudessa, miten biomuoveja voidaan kierrättää ja miten biomuovit sopivat erotusväliaineiksi. Työ on toteutettu kirjallisuustyönä käyttäen aineistoina tieteellisiä julkaisuja aiheesta.

## **2 Erotusväliaineet**

Erotustekniikalla tarkoitetaan tekniikkaa, jossa erotetaan esimerkiksi kiinteä ja neste toisistaan tai epäpuhtauksia liuoksista. Erilaisia erotusmenetelmiä on esimerkiksi uutto, kromatografinen erotus, adsorptio, membraanierotus, ioninvaihto ja suodatus. Erotustekniikoilla voidaan säästää rahaa ja ympäristöä jätemäärien pienentyessä ja kierrätyksen parantuessa. Kasvava tarve tuotteen puhtaudelle etenkin lääke-, bio- ja ruokateollisuudessa lisäävät tarvetta paremmille erotustekniikoille. Raaka-aineiden laatu on huonontunut etenkin mineraalien käsittelyssä ja ympäristön takia raaka-aineita on kierrätettävä tehokkaammin, joka lisää tarvetta erotustekniikalle. (Svarovsky 2000.) Koska tarve erotustekniikalle kasvaa, on tärkeää löytää keinoja toteuttaa erotusprosessit paremmalla energiatehokkuudella. Yksi keino parantaa energiatehokkuutta on vaihtaa öljypohjaiset erotusväliaineet biopohjaisiin.

Erotusväliaineet ovat tärkeä osa erotusta monissa erotusprosesseissa. Erotusväliaine on kerros erotettavien aineiden välillä ja ne voidaan luokitella niiden suodatusominaisuuksien, läpäisevyyden ja säilyttämisen mukaan. Erotusväliaine voi olla luonnollista, synteettistä tai selluloosaa ja se voi olla kangasta, kalvoa tai joissain tapauksissa myös metallia. Erotusväliaineen läpäisevyys riippuu väliaineen rakenteesta, erottamisen mekaniikasta ja mittausmenetelmästä. (Svarovsky 2000.)

Kiinteä-neste-erotus on tärkeä erotustekniikka, jota käytetään kuivaamaan kiinteitä aineita, puhdistamaan nesteitä, erottamaan eri faaseja toisistaan ennen kierrätystä tai uudelleenkäyttöä ja erottamaan eri faaseja ympäristösyistä, esimerkiksi ennen toisen tai molempien faasien hävittämistä. Kiinteä-neste-erotuksessa kiinteät partikkelit jäävät erotusväliaineen pinnalle nesteen läpäistessä suodatuskerroksen. (Svarovsky 2000.)

Membraanierotustekniikka perustuu tiettyjen molekyylien vuorovaikutukseen membraanimateriaalin fysikaalisen tai kemiallisen vuorovaikutuksen kautta. Membraanierotus

on toimiva tekniikka kaasuseosten, nesteiden ja nesteessä olevien partikkeleiden erotukseen, sillä se on tehokas, halpa ja helppo. Membraanina käytetään usein kiinteää ja toisinaan nestemäistä kalvoa. Membraanierotustekniikka erottaa materiaalit selektiivisesti. Eri membraanit luokitellaan usein huokoskoon ja erotuksen käyttövoiman perusteella. (Ismail et al. 2015.) Polymeerit ovat membraanimateriaaleista tärkeimpiä ja käytetyimpiä. Polymeerin valintaan vaikuttaa polymeerin joustavuus, moolimassa, rakenne ja polymeeriketjujen vuorovaikutukset. (Mulder 1996.)

Tällä hetkellä suurin osa erotusväliaineina käytettävistä polymeereistä on öljypohjaisia, mutta monet olisi mahdollista korvata biopohjaisilla, jolloin olisi mahdollista säästää luonnonvaroja, tuottaa vähemmän kasvihuonekaasuja ja suorittaa erotusprosessi energiatehokkaammin.

### **3 Biomuovit**

Biomuovit voidaan jakaa biopohjaisiin ja biohajoaviin muoveihin. Biopohjaiset muovit valmistetaan kasviperäisistä aineista, kuten tärkkelyksestä, jota saadaan maissista, sokeriruo'osta, perunasta tai vehnästä. Sokereista voidaan myös fermentoida biopohjaista etanolia, joka toimii raaka-aineen usealle biopohjaiselle muoville. Biopohjaisia muoveja voidaan valmistaa myös öljyistä, joita saadaan esimerkiksi palmusta, soijasta tai pellavasta. Myös käymistuotteista voidaan valmistaa kasvipohjaisia polymeerejä, kuten polylaktidi (PLA), polyhydroksialkonoaatti (PHA) ja polyhydroksybutyraatti (PHB). Näillä kasvipohjaisilla raaka-aineilla voidaan saavuttaa pienempi ympäristövaikutus, kuin maaöljypohjaisilla muoveilla. (Greene, 2014.) Yhdysvalloissa tuotetaan maissia, soijaa, vehnää ja durraa vuosittain noin 400 miljoonaa tonnia. Tästä 10-15 % käytetään ruokaan, 40-50 % rehuun ja loput erilaisiin teollisiin tarkoituksiin, kuten biopohjaisten muovien tuotantoon. (Ebnesajjad 2013.)

Biopohjaisia muoveja voidaan valmistaa kolmella eri tavalla. Ensimmäinen tapa on käyttämällä luonnon polymeerejä ja niitä muokkaamalla. Näin valmistetaan esimerkiksi selluloosa ja sen johdannaiset. Toinen tapa on valmistaa biopohjaisia monomeerejä fermentoimalla tai tavanomaisella kemialla ja polymeroimalla nämä monomeerit polymeereiksi. Näin valmistetaan esimerkiksi maitohappo ja sitä polymeroimalla PLA. Kolmas keino on valmistaa biopohjaisia



polymeerejä suoraan mikro-organismeissa tai geneettisesti muokatuissa viljelykasveissa. Ensimmäinen tapa on yleisin keino valmistaa biopohjaisia muovia ja toinen keino toiseksi yleisin. Kolmatta keinoa ei ainakaan vielä käytetä teollisuudessa merkittävässä määrin. (Shen et al. 2009.)

Biopohjaiset muovit voivat olla myös biohajoavia, mutta kaikki biopohjaiset muovit eivät kuitenkaan ole biohajoavia. Vastaavasti myös jotkin maaöljypohjaiset muovit voivat olla biohajoavia, vaikka eivät olekaan biopohjaisia.

Kestomuovi tarkoittaa muoveja, jotka voidaan sulattaa ja muovata uudelleen muotoon. Suurin osa muoveista kuuluu kestumuoveihin ja ne voidaan kierrättää sekä mekaanisesti, että kemiallisesti. Mekaaninen kierrätys koostuu usein kuitujen erottamisesta, sulattamisesta ja uudelleen muovaamisesta. Kemiallisessa kierrätyksessä tarkoituksena on hajottaa polymeerit erilaisiksi yhdisteiksi, joita voidaan käyttää uudelleen muovin valmistusprosessissa. (Sadat-Shojai et al. 2011.) Kertamuoveja ei voida sulattaa ja muovata uudelleen, sillä niiden kemiallinen rakenne ei kestä sitä. Kertamuovit ovat kestumuoveja kovempia materiaaleja. (Muoviteollisuus ry.) Esimerkiksi epoksihartsit ovat kertamuovi.

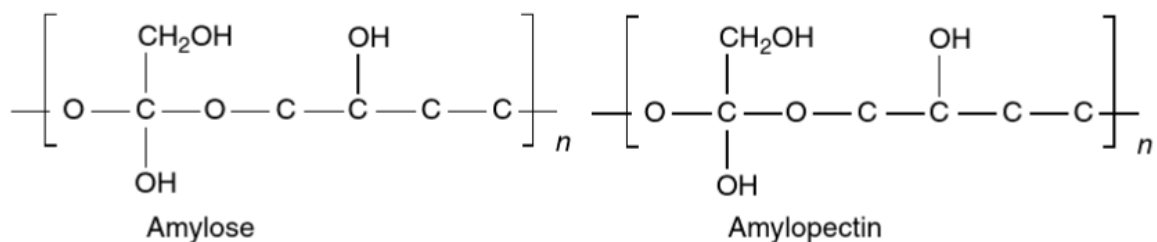
Useimpien biomuovien valmistaminen ei ole vielä kannattavaa, vaikka kemiallisesti lähes kaikki kemikaalit olisi mahdollista valmistaa biopohjaisista raaka-aineista (Harmsen et al. 2014). Kannattavuuteen vaikuttaa etenkin raakaöljyn hinta, biopolymeerien prosessoimisen tehostaminen ja tuotantoerien kasvattaminen, sekä biopohjaisten muovien raaka-aineiden hinta. Uusien prosessilaitteiden ostaminen on suuri investointi ja uuteen teknologiaan panostaminen riskialtista. (Shen et al. 2009.)

Tässä työssä keskitytään lupaavimpiin ja helpoiten erotusväliaineina käytettäviin biopohjaisiin polymeereihin.

### **3.1 Tärkkelyspohjaiset biomuovit**

Tärkkelyspohjaisia polymeerejä voidaan valmistaa esimerkiksi perunasta, maissista, vehnästä tai tapiokasta. Yhdysvalloissa ja Euroopassa maissitärkkelys on käytetyin tärkkelyspohjaisten polymeerien raaka-aine. Tärkkelyspohjaiset muovit ovat laajalta käytettyjä, koska raaka-aineita on saatavilla suuria määriä, kustannukset ovat alhaisia ja tärkkelys on materiaalina uusiutuva.

(Agustin et al. 2014.) Tärkkelys sisältää valtavasti hiilihydraatteja ja se koostuu amyloosista ja amylopektiinistä. Amyloosilla ja amylopektiinillä on molemmilla hyvin samanlaiset toistuvat monomeerit. Molemmissa molekyyeissä toistuu glukoosimonomeeri. Tärkkelysketju koostuu tyypillisesti 500-2000 glukoosimolekyyleistä. (Shen et al. 2009.) Kuvassa 1 on esitetty amyloosin ja amylopektiinin molekyyliarakenteet.



Kuva 1 Amyloosin ja amylopektiinin toistuva monomeeri (Greene 2014).

Amylopektiini on hyvin haarainen molekyyli, joka liukenee nopeasti entsyymeihin johtuen monista päätepisteistä. Amyloosi on lineaarinen molekyyli, joka on hyvin vähän haarautunut. Tärkkelys, jossa on runsaasti amyloosia, kiteytyy nopeasti ja sillä voidaan tuottaa biomuoveja, joilla on tavallista korkeammat mekaaniset ominaisuudet. Tavallisessa tärkkelyksessä on noin 25% amyloosia, mutta on mahdollista valmistaa myös tärkkelystä, jossa on noin 90% amyloosia. (Greene 2014.)

Tärkkelys pelkästään ei sovellu kovin moneen käyttötarkoitukseen, sillä se on heikkoa ja hydrofiilistä. Tärkkelys ei ole sulavaa luonnollisessa muodossaan, joten sitä ei voida suoraan prosessoida kestopuoviksi. Tärkkelyksen sulamispiste on korkeampi kuin lämpöhajoamisen piste, jolloin tärkkelyksen lämpöprosessointi on haastavaa. Jotta näistä ongelmista päästään eroon, tärkkelystä prosessoidaan kemiallisesti, mekaanisesti tai lämmöllä. (Shen et al. 2009.) Tärkkelys on ensin muutettava tärkkelysrakeiksi, joista voidaan prosessoida kestopuovia gelatinointiprosessin kautta. Tässä prosessissa rakeet hajotetaan ja kiteinen rakenne häviää pehmittimien vaikutuksesta. Tyypillisimpiä pehmentimiä tärkkelykselle ovat vesi ja glyseroli. (Ebnesajjad 2013.) Tärkkelyspohjaisia polymeerejä voidaan prosessoida perinteisillä kestopuovin muovausprosesseilla, kuten ruiskuvalulla, pursotuksella ja puhallusmuovauksella (Greene 2014).

Tärkkelyspohjaiset muovit voidaan valmistaa 40-100% uusiutuvista materiaaleista ja ne ovat tästä riippuen biohajoavia. Jos tärkkelyspohjainen muovi valmistetaan kokonaan uusiutuvista materiaaleista, se on myös kokonaan biohajoavaa. (Shen et al. 2010.)

Tärkkelyspohjaiset muovit voidaan jakaa viiteen pääryhmään: osittain fermentoitu tärkkelys, kemiallisesti muunnettu tärkkelys, tärkkelyssekoitus ja tärkkelyskomposiitit (Shen et al. 2009). Tärkkelyskomposiitit jaetaan matalapitoisiin tärkkelyskomposiitteihin, keskipitoisiin tärkkelyskomposiitteihin, korkeapitoisiin tärkkelyskomposiitteihin ja vaahtotärkkelykseen. Matalapitoisissa tärkkelyskomposiiteissa tärkkelyksen pitoisuus on noin 10-20% ja keskipitoisissa noin 40-60%. Korkeapitoisia tärkkelyskomposiitteja kutsutaan myös termoplastiseksi tärkkelykseksi (TPS) ja näissä tärkkelyspitoisuus on noin 90%. Tärkkelysvaahdossa tärkkelyksen pitoisuus on 100%. (Flieger et al. 2003.)

### **3.1.1 TPS**

TPS on lyhenne sanoista thermoplastic starch (termoplastinen tärkkelys). TPS koostuu tärkkelyksestä, avoketjuisesta polyesteristä, glyserolista ja vedestä. Avoketjuisia polyestereitä lisätään tärkkelykseen, jolloin saadaan muovia, mutta tärkkelystä voidaan myös lisätä avoketjuisiin polyestereihin, kuten PLA:n tai PHA:n. Amyloosin osuutta tärkkelyksessä lisäämällä saadaan TPS:ää, jolla on korkeammat mekaaniset ominaisuudet. Paremmat mekaaniset ominaisuudet johtuvat amyloosin nopeasta kiteytymisestä. (Shen et al. 2009.)

TPS puhtaana ei kelpaa sellaisenaan moniin sovelluksiin, jonka takia se on yhdistettävä muihin materiaaleihin, joilla saadaan muokattua TPS:n ominaisuuksia (Agustin et al. 2014). Polykaprolaktonia (PCL) voidaan lisätä TPS:ään, jolloin vetolujuus ja iskutikeys kasvaa, mutta polymeerit ovat lyhyempiä, vetokerroin pienempi ja kutistuminen kärsii. Montmorilloniittia lisätessä TPS:n ominaisuudet paranevat ja siitä voidaan valmistaa biopohjaisia nanokomposiitteja. (Greene 2014.)

TPS:n valmistusprosessissa on kuusi vaihetta. Ensin puhdistettu maissi laitetaan liuotusaltaaseen, jossa sitä liotetaan kuumassa vedessä 30-48 tuntia. Liuotusvesi valutetaan altaasta ja kondensoidaan kiinteäksi tuotteeksi. Prosessiin lisätään rikkidioksidia, joka tehostaa fermentointia ja vähentää tuhoisia homeita, hiivoja ja sieniä. Pehmenneet maissinjyvät rikotaan myllyssä, jolloin rakenne saadaan rikki ja itu ja endospermi saadaan erotettua. Itu kuivataan

poistamalla vesi ruuvipuristimella ja kuivaamalla jäljelle jäänyt aines. Veden määrä lasketaan noin 4 prosenttiin. TPS valmistetaan ruuviekstruuderilla ja leikataan pelleteiksi. (Greene 2014.)

Tyypillisesti glyseroli ja vesi lisätään tärkkelykseen gravimetrisellä syöttäjällä ja sitten sekoitetaan puristimella. Hieman kiteinen tärkkelys lämmitetään ja paineistetaan amorfiseen faasiin prosessointia varten. (Greene, 2014.) TPS:sä pehmentiminä voidaan käyttää mm. glyserolia, ureaa, fruktoosia, ksylitolia tai sorbitolia (Ebnesajjad 2013).

### **3.1.2 Tärkkelyspohjaisten biomuovien kierrätys**

Tärkkelyspohjaiset muovit ovat biohajoavia, jos muoviin laitettavat lisäaineet ovat myös biohajoavia. Tärkkelystä käytetään myös lisäaineena maaöljypohjaisissa muoveissa. (Shen et al. 2009.)

Tärkkelystä sekoitetaan usein muihin polymeereihin, jolloin kierrättäminen ei aina onnistu. Monet seokset voidaan kuitenkin kierrättää mekaanisesti tai kemiallisesti. Esimerkiksi tärkkelyksen ja polykaprolaktonin seos kestää hyvin mekaanista kierrätystä menettämättä kemiallisia ominaisuuksiaan. (La Mantia et al. 2002.)

### **3.1.3 Tärkkelyspohjaisten biomuovien hinta**

Tärkkelyspohjaiset biomuovit ovat useisiin muihin biomuoveihin verrattuna edullisia. Vuonna 2016 tärkkelysseokset ovat maksaneet noin 2-4 €/kg. (van den Oever et al. 2017.)

## **3.2 Selluloosasta valmistetut biomuovit**

Noin 33 % kaikesta kasvimateriaalista on selluloosaa. Puhtain selluloosa on puuvilla, jossa selluloosaa on noin 90%. Puun selluloosaosuus on noin puolet. Selluloosa on polysakkaridi ja sen molekyyli rakenne on samankaltainen kuin tärkkelyksellä. Selluloosakuituja on jo pitkään käytetty erilaisten polymeerimatriisien vahvistukseen. Verrattuna perinteisiin vahvikekuituihin, kuten lasikuituun ja hiilikuituun, selluloosakuidulla on alhaiset materiaalikustannukset ja ympäristövaikutukset, sekä kilpailukykyinen lujuusvoimakkuussuhde. Selluloosakuitujen suurin ongelma on niiden hydrofiilisyyden, joka johtuu hydroksyyliyhymien suuresta osuudesta polysakkaridimolekyyleissä. Selluloosakuituja ei tästä syystä voida sekoittaa hydrofobisten matriisipolymeerien kanssa, sillä tällaiset materiaalit ovat heikkoja ja mekaaniset ominaisuudet ovat huonot. Selluloosakuitujen oikealla käsittelyllä voidaan parantaa huonoja ominaisuuksia,

kuten huonoa mikrobien vastustusta, tuotteen kestävyyttä, kosteuden imeytymistä ja turpoamista. (Ebnesajjad 2013.)

Selluloosakuiduista voidaan valmistaa mm. viskoosia, raionia, lyocellia ja sellofaania (Ebnesajjad 2013). Selluloosakuitua saadaan mm. puusta, viljoista ja muista kasveista (Greene 2014).

Sokeriruokojäte, eli bagasse on kuitumassaa, jota saadaan ruo'osta. Bagasse on ominaisuuksiltaan samanlaista kuin puusta saatava selluloosa ja sitä voidaan työstää samalla tavalla. Jotta bagassesta saadaan biohajoavaa muovia, sen kemiallista koostumusta muutetaan mekaanisesti. Bagassesta saadaan paperia hieman muokatulla paperinvalmistusprosessilla. Ligniini poistetaan massasta vahvoilla hapoilla tai emäksillä. Bagasse-pohjaiset muovit ovat ominaisuuksiltaan samantyyppisiä kuin pahvi. Joissakin tapauksissa lasikuitua lisätään bagasse-muoveihin lisäämään vahvuutta ja jäykkyyttä. Tyypillisesti bagasse-muoveja käytetään ruokapakkauksissa. (Greene 2014.)

### **3.3 Biopohjaiset polyesterit**

Biopohjaisiin polyestereihin kuuluu esimerkiksi PHA, PLA, PTT ja PET.

#### **3.3.1 PHA**

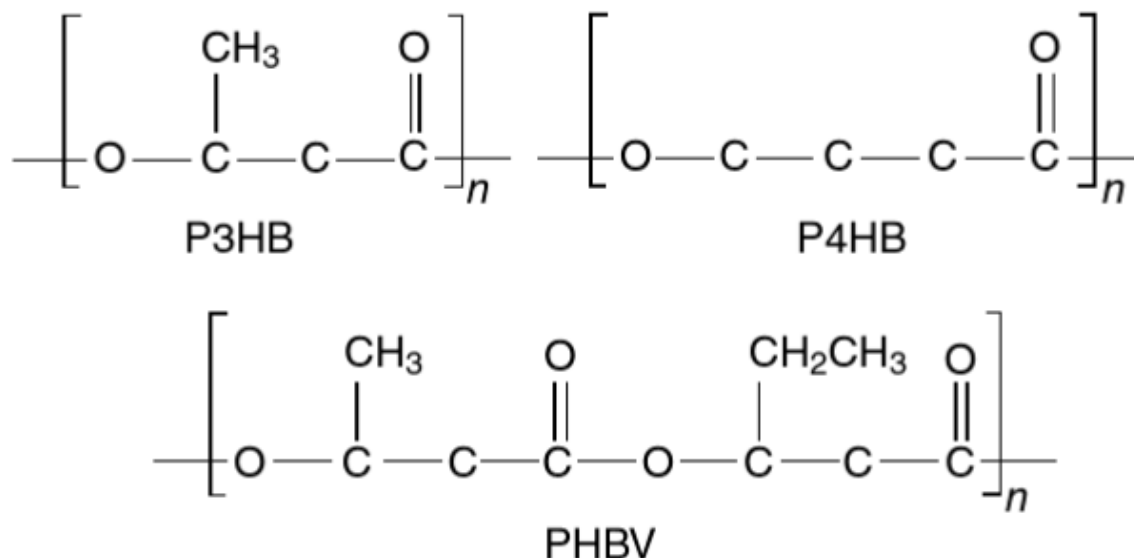
Polyhydroksialkonoaatti, eli PHA on biopohjainen ja biohajoava. PHA on mikrobien tuottama polyesteri. PHA:ta voidaan valmistaa yli sadasta monomeerista ja ainakin viidellä eri tavalla bakteerien soluissa. PHA kerätään soluista ja siitä valmistetaan muovipellettejä. PHA:ssa on hydroksihappojaksuja, jotka ovat valmistettu bakteerien fermentoidessa sokereita tai lipidejä. Hydroksihappojaksot muodostavat lineaarisia polymeerejä. (Greene 2014.)

PHA:n valmistusprosessiin kuuluu kolme vaihetta. Ensimmäinen on fermentointi, sitä seuraa eristäminen ja puhdistaminen ja viimeiseksi sekoitus ja lavaus. Suuri fermentointiastia täytetään mineraaliväliaineella ja siihen laitetaan mikrobeja tai bakteereja sisältävä fermentointisiemen. Astiaan syötetään hiiltä useissa erissä, kunnes se on kokonaan kulutettu ja PHA:ta ei enää kerry. Hiilen lähde vaihtelee bakteerien mukaan. Esimerkiksi jos fermentoinnissa käytetään *E.colia*, käytetään hiilen lähteenä erilaisia öljyjä, kuten lipidejä ja sakkariideja. *R.eutropha*-bakteerille syötetään glukoosi- ja propionaattiyhdistelmiä. Koko fermentointiprosessiin kuluu yhteensä

noin 38-48 tuntia. Tulevaisuudessa hinnan laskemiseksi raaka-aineina pitäisi käyttää halvempia lähteitä, kuten tärkkelystä, vehnän laktoosia, alkoholeina biodieselin tuotannon jätteitä, rasvoina ja öljyinä lipidejä kasvi- ja eläinjätteistä ja happoina maitohappoa maitoteollisuudesta. (Shen et al. 2009.)

Fermentoinnissa olosuhteet ovat kasvulle epäsuotuisat. Typen, fosforin, hapen ja magnesiumin saantoa rajoitetaan ja hiililähdettä on ylimäärin. Kasvulle epäsuotuisat olosuhteet johtavat pieneen saantoon. (Mojaveryazdi et al. 2013.)

PHA:n kemiallinen koostumus ja molekyylikoko vaikuttavat polymeerin fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin, sekä prosessoitavuuteen, joten erilaiset polymeerit soveltuvat parhaiten erilaisiin käyttötarkoituksiin. PHA-polymeereihin kuuluu erilaisia polymeerejä, kuten poly-3-hydroksibutyraatti (P3HB), poly-4-hydroksibutyraatti (P4HB) ja polyhydroksybutyraatti-co-valeraatti (PHBV). (Greene 2014.) P3HB ja P4HB ovat yleisimpiä PHA-polymeerejä. P3HB:n, P4HB:n ja PHBV:n molekyyilirakenteet on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2 P3HB:n, P4HB:n ja PHBV:n molekyyilirakenteet (Greene 2014).

P3HB:lla on lyhyt metyyliketju ja se on rakenteeltaan hyvin kiteinen ja hauras. P4HB on vähemmän hauras kuin P3HB. P4HB on tärkeä komponentti P(3HB-4HB) kopolymeerissä, joka

on vahvempi kuin P3HB. PHBV on sattumanvarainen, hyvin kiteinen kopolymeeri. (Greene 2014.)

Mekaanisilta ominaisuuksiltaan PHA on samanlainen kuin polypropeeni (Greene 2014). PHA:n ominaisuudet vaihtelevat jäykästä kestopuovista joustaviin elastomeereihin riippuen substraatin, bakteerien ja fermentointiolosuhteiden valinnasta (Vandi et al. 2018). PHA:sta voidaan valmistaa kuituja tai sitä voidaan muokata kestopuovien tapaan. PHA sopii myös lisäaineeksi parantamaan esimerkiksi polypropeenin tai polyeteenin ominaisuuksia. (Mojaveryazdi et al. 2013.)

### **3.3.1.1 PHA:n kierrätys**

PHA on biohajoava ja se hajoaa hiilidioksidiksi ja vedeksi bakteerien toimesta luonnollisissa olosuhteissa. Hapettomissa olosuhteissa syntyy myös metaania. PHA hajoaa maaperässä sekä joki- ja meriolosuhteissa. (Vandi et al. 2018.) Nopeinten PHA hajoaa hapettomassa jätevedessä ja hitaimmin merivedessä. Hapettomassa jätevedessä hajoamiseen kuluu 6 viikkoa, maaperässä 75 viikkoa ja merivedessä 350 viikkoa. (Mojaveryazdi et al. 2013.)

3-hydroksialkaanihappo (3HA) tai niiden oligomeerit ovat PHA:n biohajoamistuotteita, kun PHA hajotetaan käyttäen PHA:n depolymeraaseja katalyytteinä. 3HA tai niiden oligomeerit voidaan kierrättää ja käyttää uudelleen PHA:n biosynteesiä varten. Kun käytetään lipaaseja katalyytteinä, saadaan hajoamistuotteina syklisiä PHA:n oligomeereja, jotka voidaan polymeroida käyttäen samoja lipaaseja. Tulevaisuudessa PHA:n lämpöhajoamisesta voi tulla tärkeä kierrätyskeino, sillä se olisi kustannustehokasta ja tuotteen hyödyntäminen on helpompaa. Lämpöhajoamisessa lopputuotteina syntyy 2-alkeenihappoja, jotka ovat 3HA:n dehydratoituja yhdisteitä, sekä 3HA-oligomeereja, joilla on alkenyyliapäät. (Sato et al. 2012.)

### **3.3.1.2 PHA:n hinta**

PHA on kallis biopolymeeri ja sen ostohinta on 4,40 €/kg. Kallis hinta johtuu kalliista raaka-aineista, prosessin kalliista hinnasta ja pienistä tuotantomääristä. Tuotannossa erityisesti fermentointiliemen puhdistus on kallista. Raaka-aineiden hinta muodostaa noin puolet PHA:n myyntihinnasta. Halvemmilla raaka-aineilla myös myyntihintaa saataisiin halvemmaksi. Tulevaisuudessa hinnan ennustetaan hieman laskevan, mutta pysyvän kuitenkin kolmen euron yläpuolella. (Shen et al. 2009.)

PHA:n hinta laskisi, jos PHA:ta alettaisiin valmistaa jätteestä. Prosessoinnissa voitaisiin käyttää elintarvike- ja meijeriteollisuuden jättevettä. Tällöin ympäristökustannukset johtuisivat pääasiassa energian käytöstä. Jotta PHA:n tuotanto olisi kannattavaa on myös löydettävä PHA:lle lisäarvoa tuottavia sovelluksia. Jos PHA:n hinta saadaan riittävä alhaiseksi, sitä voitaisiin käyttää myös mm. polttoaineena, joka johtaisi edelleen hinnan putoamiseen. (Mojaveryazdi et al. 2013.)

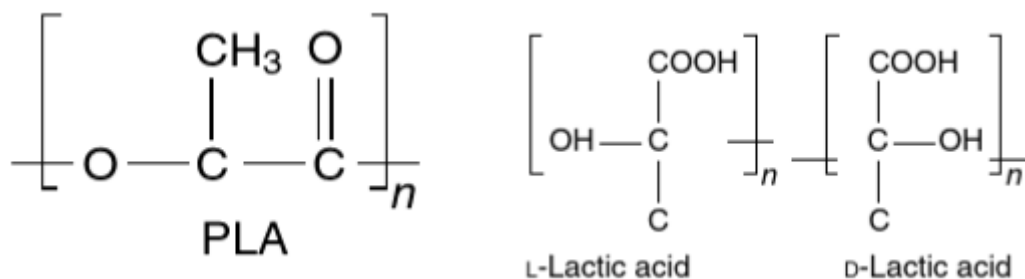
### 3.3.2 PLA

Polylaktidi, eli PLA on kolmanneksi ensimmäinen kaupallistettu biopohjainen muovi ja sitä valmistetaan suuria määriä (Shen et al. 2009). PLA on biopohjainen ja biohajoava muovi, jota voidaan valmistaa useista sokereista. PLA on kemiallisesti samantyylinen kuin kasvipohjaiset polyesterit ja se on hyvä korvaaja öljypohjaisille polymeereille useissa tuotteissa. Polylaktidi voi esiintyä kahdessa muodossa, L ja D. Poly-L-laktidi on yleisin PLA:n muoto. (Greene 2014.) PLA:n ominaisuudet voivat vaihdella paljonkin riippuen PLA:n muodosta. Poly-L-laktidi (PLLA) on hieman kiteinen polymeeri, jonka sulamispiste on noin 170 °C. PLLA on kestävä, mutta se ei kestä venyttämistä. Synteettisesti valmistettu poly-DL-laktidi taas kestää paremmin venytystä, mutta ei ole yhtä kestävä. (Ebnesajjad 2013.)

PLA:ta voidaan valmistaa kolmella eri tavalla. Ensimmäinen on suora kondensaatiopolymerointi. Toinen tapa on atseotrooppinen dehydraatioinen kondensaatio ja kolmas tapa on laktidin renkaanavaus polymerointi. Kolmas tapa on yleisin. Suora kondensaatiopolymerointi on edullisin vaihtoehto, mutta sen ongelmana on se, että sillä voidaan valmistaa vain alhaisen moolimassan PLA:ta, sillä on haastavaa saada kaikki vesi pois reaktioseoksesta. (Ebnesajjad 2013.)

Usein PLA:ta valmistetaan maissista. Maissitärkkelys muutetaan glukoosiksi, joka bakteerifermentoidaan maitohapoksi. Maitohappo fermentoidaan laktidiksi, joka polymeroidaan renkaanavaus-polymeroinnilla. Maitohappo on kiraalinen yhdiste ja esiintyy kahdessa eri isomeerissä, L(+) ja D(-). Kaksi maitohappomolekyyliä voidaan kuivata laktidiksi ja polymeroida polylaktidiksi. PLA:n, L-maitohapon ja D-maitohapon molekyyliarakenteet on esitetty kuvassa 3. Maitohappoa voidaan tuottaa kemiallisesti tai bioteknologisesti. (Greene 2014.)





Kuva 3 PLA:n, L-maitohapon ja D-maitohapon molekyylirakenteet (Greene 2014).

Polylaktidia voidaan tuottaa neljässä vaiheessa: hiilihydraatin esikäsitely, jolla saadaan sokerit erikseen, sokereiden fermentointi mikro-organismeille maitohapoksi, maitohapon puhdistus ja maitohapon polymerointi PLA:ksi. Kun raaka-aineena käytetään maissia tai tapiokaa, hiilihydraatin esikäsitelyssä hiilihydraattia käsitellään happoseoksella, jolla saadaan kemialliset sidokset katkeamaan ja avaamaan rakenne siten, että se luovuttaa glukoosimolekyylejä. Jos raaka-aineena käytetään sokerijuurikasta tai sokeriruokoa, happokäsittelyä ei tarvita ja tärkkelyksestä saadaan sokereita käyttämällä sokerimyllyä. (Greene 2014.)

Seuraavassa vaiheessa glukoosia fermentoidaan *Lactobacillus rhamnosus*-bakteerilla, jolloin glukoosista saadaan maitohappoa. Glukoosin fermentointi tapahtuu hapettomissa ja pH:ltaan neutraaleissa olosuhteissa. Fermentointi voidaan suorittaa panos- tai jatkuvana syöttönä. (Shen et al. 2009.) Maitohappo puhdistetaan fermentointiliemestä. Maitohappo voidaan puhdistaa esimerkiksi ioninvaihto tekniikalla. (Greene 2014.) Toinen tapa puhdistukselle on esteröinnin, tislauksen, myöhemmän esterin hydrolyysin ja alkoholin haihdutuksen yhdistelmä (Shen et al. 2009). Maitohapon on oltava noin 95% puhdasta, jotta siitä voidaan valmistaa korkea laatuista PLA:ta, jolla on korkea vetolujuus, vetokerroin ja hyvä biohajoavuuskerroin (Greene 2014).

Viimeinen vaihe on maitohapon polymerointi. PLA:n polymerointiin on kaksi tapaa: epäsuora reitti laktidin kautta tai suora maitohapon polymerointi polymaitohapoksi. Epäsuoralla reitillä PLA:ta valmistetaan jatkuvana prosessina käyttämällä renkaanavaus-polymerointia. Pienimoolimassaista PLA:n prepolymeria valmistetaan ensin kondensoimalla vesipohjaista maitohappoa. Prepolymeeri depolymeroidaan nostamalla polykondensaation lämpötilaa ja

laskemalla painetta, jolloin saadaan seos laktidin stereoisomeerejä. Organometallisella katalyytillä saadaan lisättyä nopeutta ja selektiivisyyttä intramolekulaarisessa syklistaatiassa. (Shen et al. 2009.)

Sen jälkeen laktidiseos puhdistetaan tyhjötislauksella. Viimeinen vaihe on renkaanavaus-polymerointi, jolla saadaan suurimoolimassaista PLA:ta. Tuotteeseen mahdollisesti jääneet monomeerit poistetaan vakuuissa ja kierrätetään prosessin alkuun. Suorassa polymeroinnissa maitohappo muutetaan suoraan suurimoolimassaiseksi polymeeriksi. Tätä tapaa ei juurikaan kuitenkaan käytetä teollisuudessa. (Shen et al. 2009).

Jos PLA:ssa on sekä L-laktidia, että D-laktidia, tapahtuu stereokompleksointi. Stereokompleksaation määrällä voidaan vaikuttaa PLA:n ominaisuuksiin, kuten sulamispisteeseen. Esimerkiksi kun D/L-suhde on 1:1 on sulamislämpötila 210-240 °C, joka on 30-60 °C korkeampi kuin PLA:n jonka suhde on 1:11. (Ebnesajjad 2013.)

PLA:n mekaaniset ominaisuudet, kuten kovuus, iskulujuus, jäykkyys ja joustavuus, ovat samanlaisia kuin polyeteenitereftalaattilla (PET). PLA:ta voidaan muokata ruiskuvalulla, pursotuksella tai puhallusmuovauksella. (Greene 2014.) PLA voidaan jalostaa kuiduksi, kalvoksi, levyksi ja 3D-artikkeleiksi (Ebnesajjad 2013).

PLA:n tulevaisuuden haasteisiin kuuluu mm. maitohapon jatkokäsittely, vaihtoehtoiset raaka-aineet ja muovin prosessointi. Maitohapon jatkokäsittelyssä ongelmana on se, että tällä hetkellä maitohapon jatkokäsittelyssä käytetään rikkihappoa puhdistukseen. Tällöin sivuaineena syntyy suuria määriä kipsiä. Tällä hetkellä PLA:n raaka-aineina käytetään tärkkelystä ja sokerikasveja. Tämä on kuitenkin pois ruuan tuotannosta, sillä esimerkiksi maissia voidaan suoraan käyttää ravintona. Vaihtoehtoisina raaka-aineina on tutkittu esimerkiksi selluloosaa. Vaikeutena on kuitenkin tuottaa selluloosasta fermentoitavaa sokeria suurissa määrissä ja edullisesti. (Shen et al. 2009.) PLA:ta voidaan prosessoida jo olemassa olevilla laitteilla ja tekniikoilla (Ebnesajjad 2013).

### 3.3.2.1 PLA:n kierrätys

PLA:ta voidaan kierrättää sekä mekaanisesti, että kemiallisesti. Mekaanisesti kierrätettäessä PLA:ta voidaan kierrättää yhdessä esimerkiksi PET:n ja muiden materiaalien kanssa. Kemiallisesti kierrätettäessä PLA muutetaan takaisin maitohapoksi. (Shen et al. 2009.)

PLA on biohajoavaa ja hajoaa pääsääntöisesti hydrolyysillä kaksiosaisessa prosessissa. Ensimmäisessä vaiheessa PLA:n esteriryhmien satunnainen ketjuleikkaus vähentää sen moolimassaa. Tämän vaiheen nopeuteen vaikuttavat pH-arvot, lämpötila ja ympäristön kosteustaso. Toisessa vaiheessa mikro-organismit hajottavat alhaisen moolimassan PLA:n jolloin syntyy hiilidioksidia, vettä ja humusta. PLA kompostoidaan yli 60 °C, joten sitä ei voida kompostoida tyypillisessä puutarhakompostissa, joissa lämpötila on usein noin 40-50 °C. (Ebnesajjad 2013.)

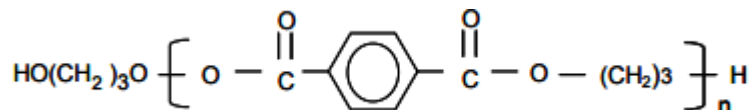
### 3.3.2.2 PLA:n hinta

PLA:ta on käytetty paljon esimerkiksi lääketieteellisillä aloilla, mutta prosessoinnin korkea hinta on estänyt PLA:n laajemman käytön (Ebnesajjad 2013). PLA on maksanut vuonna 2009 1,6-1,9 €/kg. Hinta määräytyy pääosin maitohappomonomeerin valmistamisen fermentointiprosessin tehokkuudesta. Hinnasta noin puolet määräytyy maitohapon hinnasta. Tulevaisuudessa halpa lignoselluloosa maissista voi laskea PLA:n hintaa. Maitohapon valmistuksen hintaan vaikuttaa tärkkelyksestä sokeria irrottavien entsyymien hinta. Entsyymien hinnan odotetaan laskevan johtuen suuren mittakaavan selluloosaetanolin valmistuksesta biopolttoaineiksi. (Shen et al. 2009.) Vuonna 2014 PLA:ta on valmistettu vuosittain noin 250 tonnia (Harmsen et al. 2014).

### 3.3.3 Biopohjainen PTT

Polytrimetyleenitereftalaatti, eli PTT on lineaarinen aromaattinen polyesteri, jota valmistetaan 1,3-propaanidiolin (PDO) polykondensaatiolla. PTT:n molekyyli rakenne on esitetty kuvassa 4. Prosessissa käytetään joko puhdistettua tereftaalihappoa (TPA) tai dimetyleenitereftalaattia (DMT). Tavallisesti raaka-aineet valmistetaan maaöljystä, mutta 1,3-propaanidiolina voidaan käyttää myös biopohjaista PDO:ta. Yleisin biopohjainen PTT valmistetaan kuitenkin vain noin 35% uusiutuvista raaka-aineista. (Shen et al. 2010). Biopohjainen PDO valmistetaan fermentoimalla hapellisissa olosuhteissa maissitärkkelyksen glukoosia. Vuonna 2006

biopohjaista PDO:ta valmistettiin 45 000 tonnia vuodessa. Koska PDO:n saanto on suuri hapellisten olosuhteiden takia, myös PTT:tä voidaan valmistaa suuria määriä. (Shen et al. 2009.)



Kuva 4 PTT:n molekyyli rakenne (Shen et al. 2009).

Biopohjainen PDO valmistetaan fermentoimalla glukoosia. Luonnossa esiintyvä hiiva fermentoi glukoosin glyseroliksi ja sitten mikrobit fermentoivat glyserolin 1,3-propanidioliksi. Biopohjaista PDO:ta voidaan prosessoida myös metabolisoimalla maissia *E-collilla*. Tämä mikro-organismi valmistaa glukoosista 1,3-propanidiolia suoraan yhdellä vaiheella. Mikro-organismi tapahtuu fermentointiastiassa, johon laitetaan vettä, glukoosia, vitamiineja, mineraaleja ja happea. Fermentoinnin jälkeen PDO erotetaan fermentointiliemestä suodattamalla ja konsentroidaan haihduttamalla, jonka jälkeen tuote vielä puhdistetaan tislaamalla. (Shen et al. 2009.)

PTT:tä voidaan valmistaa joko PDO:n ja dimetyleenitereftalaatin transesteröinnillä tai TPA:n ja PDO:n esteröinnillä. Polymerointiprosessi on samankaltainen kuin PET:llä ja se voidaan suorittaa jatkuvatoimisena. Ensimmäisessä polymeroinnin vaiheessa valmistetaan pieni molekyylistä polyesteriä ja poistetaan ylimääräinen PDO sekä vesi, jos esteröinnissä on käytetty TPA:ta tai metanoli, jos on käytetty DMT:tä. Seuraavassa vaiheessa, eli polykondensaatioissa, polymeerin ketju kasvaa, kun PDO:ta poistetaan ja vesi/metanoli jätetään prosessiin. Molempien monomeerien tulee olla hyvin puhtaita, sillä ketjun päätyminen voi tapahtua missä vaiheessa vaan. Prosessin edetessä PDO:n poistaminen vaikeutuu. Viimeinen vaihe on lisäaineiden lisäys polymeeriin ja pelletointi. (Shen et al. 2009.)

PTT:n fysikaaliset ominaisuudet, kuten lujuus, jäykkyys, kovuus ja lämmönvastustus ovat samankaltaiset kuin PET:llä. Kuitusovelluksissa PTT on samankaltainen kuin polyamidi ja polypropeeni. Muovaussovelluksissa PTT:n ominaisuudet ovat samankaltaiset polykarbonaatin kanssa. PTT on kiteistä, vahvaa ja äärimmäisen kovaa ainetta. PTT:n tiheys on hieman pienempi kuin PET:llä. Koska PTT:llä on pariton luku (kolme) metyleeniyksikköä jokaisen tereftalaatin

välissä, se on joustavampaa kuin PET ja PBT, joilla on kaksi metyleeniyksikköä tereftalaatin välissä. Tästä syystä joustavuuden puolesta PTT vastaa nylonia. (Shen et al. 2009.)

### **3.3.3.1 Biopohjaisen PTT:n kierrätys**

Biopohjainen PTT ei ole biohajoavaa (Shen et al. 2010). PTT:tä voidaan kierrättää kemiallisesti. PTT:n depolymerointi tapahtuu kahdessa vaiheessa. Ensimmäinen vaihe on induktiojakso ja toisessa vaiheessa PTT:n painohäviö kasvoi lineaarisesti natriumhydroksidille altistumisen keston kanssa. Saanto prosessissa on parempi, kun reaktiolämpötila on korkeampi ja reaktioaika pidempi. PTT:n depolymerointireaktiossa saadaan lopputuotteena TPA:ta. (Kim et al. 2001.)

PTT voidaan depolymeroida ylikriittisessä metanolissa monomeereiksi. Tällöin saadaan reaktiotuotteena DMT:tä ja PDO:ta. Saannot kasvavat lämpötilan noustessa ja paineen ollessa yli 10 MPa. Optimaalisin lämpötila on 320 °C, jolloin DMT:n ja PDO:n saanto on 98,2 %. (Zhang et al. 2004.)

### **3.3.3.2 Biopohjaisen PTT:n hinta**

Vuonna 2016 biopohjaisen PTT:n hinta on ollut noin 4 €/kg. Samana vuonna öljypohjaisen PET:n, joka vastaa ominaisuuksiltaan pitkältä PTT, hinta on ollut noin 0,85 – 1,1 €/kg. (Van den Oever et al. 2017.) PET on siis huomattavasti edullisempaa nykyisellä öljyhinnalla.

Biodieselin tuotannossa syntyy sivutuotteena glyserolia, josta on mahdollista valmistaa PDO:ta. Biodieselin tuotannon lisääntyessä glyserolin hinta on romahtanut, joten PDO:n valmistuksella glyserolista voi olla tulevaisuudessa merkittävä rooli ja PTT:n hinta laskisi. (Shen et al. 2009.)

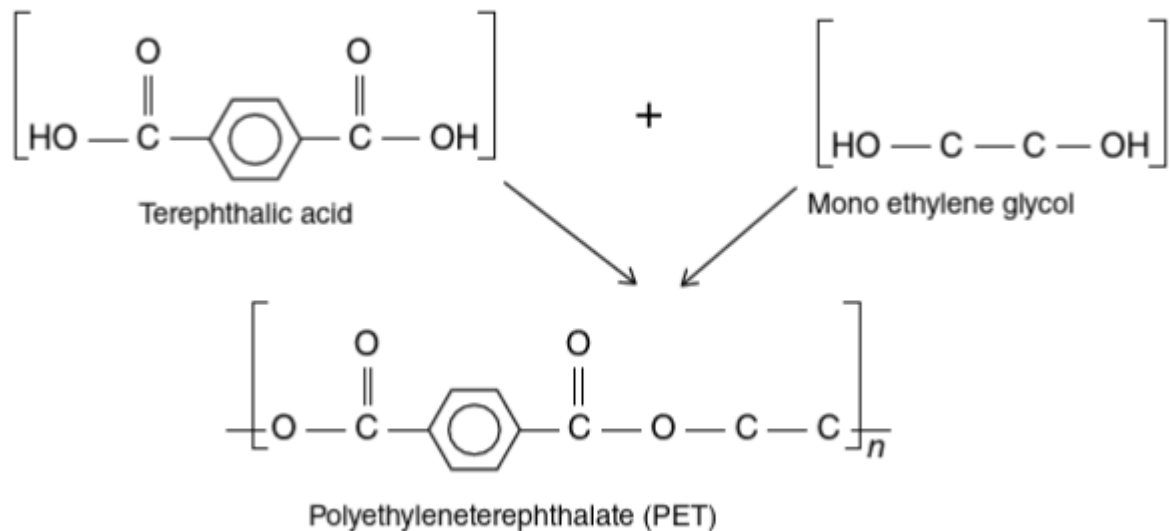
Koska PET:n ja PTT:n valmistus on monin tavoin niin samanlaista, on mahdollista muuttaa PET:n tuotantolaitoksia PTT:n tuotantolaitoksiksi. Jo olemassa olevan PET-tuotantolaitoksen muuttaminen PTT-tuotantolaitokseksi maksaisi vain noin 10-20% uuden tuotantolaitoksen rakentamisesta, vaikka PDO:n tuottamiseen tarvittava laitos on rakennettava erikseen. Tästä syystä PTT:n osuus biomuoveista saattaa kasvaa nopeasti. (Shen et al. 2009.)

### **3.3.4 Biopohjainen polyeteenitereftalaatti**

Polyeteenitereftalaatti eli PET valmistetaan tyypillisesti tereftaalihaposta ja monoetyleeniglykolista, jotka ovat öljypohjaisia tuotteita. Monoetyleeniglykoli voidaan fermentoida myös kasviperäisistä materiaaleista kuten sokeriruo'osta ja maissista. Tyypillisesti

biopohjaista PET:iä valmistetaan 30% biopohjaisista materiaaleista ja 70% öljypohjaisista, mutta tereftaalihapon valmistus biopohjaisena on myös nykyään mahdollista. (Greene 2014.)

Biopohjaisen PET:n valmistus tapahtuu samalla tavalla kuin öljypohjaisen PET:n. PET valmistetaan biopohjaisesta monoetyleeniglykolista (MEG) ja tereftaalihaposta. (Greene 2014.) Kuvassa 7 on esitetty tereftaalihapon ja monoetyleeniglykolin reaktio polyeteenitereftlaatiksi.



Kuva 5 Tereftaalihapon ja monoetyleeniglykolin reaktio polyeteenitereftalaatiksi (Greene 2014).

#### 3.3.4.1 Biopohjaisen PET:n kierrätys

Biopohjainen PET ei ole biohajoavaa (Shen et al. 2010). Biopohjainen ja öljypohjainen PET kierrätetään samalla tavalla. PET voidaan kierrättää mekaanisesti ja kemiallisesti. PET:n kierrättämisessä ongelmana on ollut värillisen muovin aiheuttamat vaikeudet. Tästä syystä suuri osa PET:stä on joutunut kaatopaikalle tai polttoon. Ongelmaan on kehitelty ratkaisuja. (Ondrey 2016.)

PET:n mekaanisessa kierrätyksessä hyödynnetään puristimia, kiteytyslaitetta ja kuumaa ilmaa. Kiteytetystä jauheesta valmistetaan pellettejä. (Blanco 2006.)

### 3.3.4.2 Biopohjaisen PET:n hinta

Täysin biopohjaista PET:iä ei vielä valmisteta kaupalliseen käyttöön. Öljypohjainen PET on vuonna 2016 maksanut 0,85-1,1 €/kg. (van den Oever et al. 2017.)

## 3.4 Biopohjaiset vinyylipolymeerit

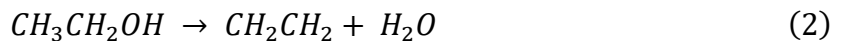
Biopohjaisiin vinyylipolymeereihin kuuluu esimerkiksi biopohjainen polyeteeni, polypropeeni ja PVC.

### 3.4.1 Biopohjainen polyeteeni

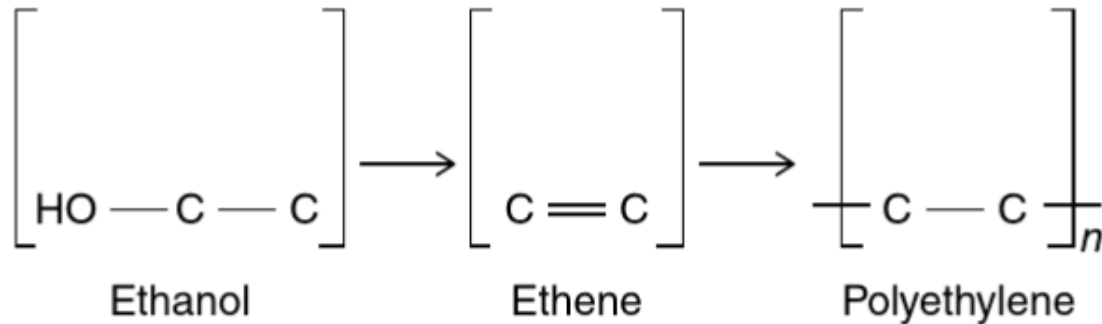
Biopohjaista polyeteeniä (PE) voidaan valmistaa esimerkiksi sokeriruo'osta tai muista maatalouden tuotteista. Biopohjainen polyeteeni valmistetaan samalla tavalla kuin perinteinen polyeteeni. Tyypillisesti polyeteeni valmistetaan maakaasusta tai maaöljytuotteista. Biopohjainen polyeteeni valmistetaan etanolista. Etanoli fermentoidaan sokerista, jota saadaan esimerkiksi sokeriruo'osta. Kaksi yleisintä bioetanolin raaka-ainetta ovat maissi ja sokeriruoko. Sokeri fermentoidaan etanoliksi reaktion (1) mukaisesti.



Etanoli tislataan, jotta siitä saadaan poistettua vesi ja jotta saadaan tuotettua atseotrooppinen seos vedestä ja etanolista, jonka pitoisuus on noin 95,5 vol-%. Etanolista tehdään eteeniä kuivausreaktiolla 300-600 °C kiinteällä katalyytillä reaktion (2) mukaisesti. (Shen et al. 2009.) Katalyyttinä voidaan käyttää alumiinioksidia (Greene 2014).



Eteeni polymeroidaan polyeteeniksi (Greene 2014). Polymeroimisessa voidaan käyttää täysin samoja menetelmiä ja laitteita, kuin öljypohjaisen polyeteenin valmistuksessa (Shen et al. 2009). Kuvassa 5 on esitetty etanolin prosessointi polyeteeniksi.



Kuva 6 Etanolin prosessointi eteeniksi ja polyeteeniksi (Greene 2014).

Biopohjaisen polyeteenin mekaaniset ominaisuudet ovat samat kuin perinteisellä polyeteenillä. Polyeteeni on hyvin monipuolinen muovi, jota voidaan käyttää monessa käyttötarkoituksessa. (Greene 2014.)

#### 3.4.1.1 Biopohjaisen PE:n kierrätys

Koska polyeteeni on kestumuovi, sitä voidaan kierrättää mekaanisesti. Biopohjainen polyeteeni ei ole biohajoavaa. Biopohjainen ja öljypohjainen PE voidaan kierrättää samalla tavalla. Mekaanisesti kierrättäessä PE silputaan ja sulatetaan ja siitä valmistetaan uutta muovia. Kemiallisesti PE voidaan kierrättää katalysilla, jolloin välituotteina saadaan meripihkahappoa, adipiinihappoa ja atselaiinihappoa. (Chang 2018.)

#### 3.4.1.2 Biopohjaisen PE:n hinta

Öljyn hinnan noustessa yli 45 US\$ tynnyriltä, biopohjaisen polyeteenin valmistus olisi edullisempaa kuin öljypohjaisen. Vuonna 2008 biopohjaisen etanolin hinta oli 80 US\$/tynnyriltä ja maaöljyn 115 US\$/tynnyri. Vuonna 2008 öljypohjaisen polyeteenin hinta oli 1,7 US\$/kg. (Shen et al. 2009.) Vuonna 2016 öljypohjaisen PE:n hinta on ollut noin 1,2-1,5 €/kg (Van den Oever et al. 2017).

Biopohjaista polyeteenin valmistuskapasiteetti on ollut vuonna 2014 noin 200 tonnia vuodessa. Biopohjainen PE kuuluu eniten tuotettuihin kokonaan biopohjaisiin muoveihin. (Harmsen et al. 2014.)



### **3.4.2 Biopohjainen PVC biopohjaisesta polyeteenistä**

Polyvinyylidikloridin (PVC) valmistuksessa ja hävityksessä vapautuu myrkyllisiä kaasuja. Ympäristö- ja terveyshaitat johtuvat kloorista ja haitallisista lisäaineista, joten biopohjainen PVC ei ole parempi vaihtoehto siinä mielessä. Öljypohjainen PVC muodostaa 15% länsimaiden muovinkulutuksesta ja vuonna 2006 sitä käytettiin Euroopassa 5,9 Mt. (Shen et al. 2009.)

PVC valmistetaan kloorista (57 m-%) ja eteenistä (43 m-%). Biopohjaisen PVC:n valmistuksessa eteeniä valmistetaan bioetanolista samalla tavalla kuin polyeteenin valmistuksessa. Kloori valmistetaan natriumkloridiliuoksen elektrolyysillä. Eteeni reagoi kloorin kanssa, kun katalyyttinä käytetään rautakloridia ja muodostaa eteenidikloridia (EDC). EDC muutetaan vinyylidikloridimonomeeriksi (VCM) pyrolyysillä jolloin syntyy myös vetykloridia, joka kierrätetään prosessissa. PVC:tä saadaan polymeroimalla VCM. Tärkeimmät polymerointiprosessit ovat suspensiopolymerointi, emulsiopolymerointi ja massapolymerointi.

Puhdas PVC on kova ja hauras materiaali, joka hajoaa 100 °C lämmössä ja heikkenee valossa ja lämmössä. Lisäaineilla saadaan parannettua PVC:n ominaisuuksia ja niitä tarvitaan erityisesti PVC:n pehmittämiseen. Yleisimmät lisäaineet ovat ftalaatit, adipaattit ja trimellitiatit. Erityisesti ftalaateilla on terveydelle haitallisia ominaisuuksia. (Shen et al. 2009.)

#### **3.4.2.1 Biopohjaisen PVC:n kierrätys**

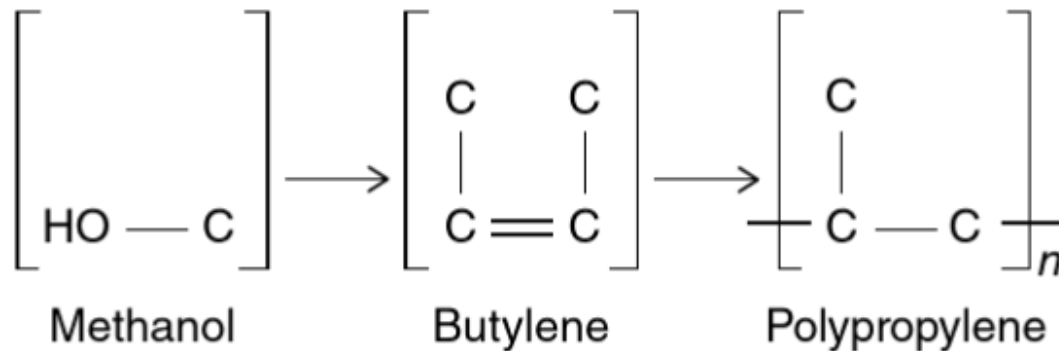
Bio- ja öljypohjainen PVC kierrätetään samalla tavalla. PVC:n hävittämistä rajoittaa sen myrkylliset ja haitalliset yhdisteet. PVC voidaan kierrättää mekaanisesti ja kemiallisesti. PVC:n mekaaninen kierrätys on kemiallista edullisempaa. Mekaanisessa kierrätyksessä muovi erotellaan, jauhetaan ja syötetään prosessilaitteistoon, eikä aineen kemiallinen koostumus muutu missään vaiheessa. Kemiallisessa kierrätyksessä haasteena on saada riittävän puhdasta tuotetta. Se on kuitenkin vähemmän herkkä epäpuhtaalle muoville tai muovien seoksille. (Sadat-Shojai et al. 2011.)

#### **3.4.2.2 Biopohjaisen PVC:n hinta**

Öljypohjainen PVC on maksanut 0,80-0,93 €/kg vuonna 2016. Biopohjaista PVC:tä ei valmisteta vielä kaupallisesti, joten sen hintaa ei ole tiedossa. (van den Oever et al. 2017.)

### 3.4.3 Biopohjainen polypropeeni

Polypropeenia (PP) voidaan valmistaa sokeriruo'osta tai muista kasviperäisistä materiaaleista. Biopohjainen polypropeeni valmistetaan samalla tavalla kuin öljypohjainen polypropeeni. Biopohjainen polypropeeni valmistetaan etanolista. Etanoli voidaan fermentoida sokerista samalla tavalla kuin polyeteenin valmistuksessa. Polypropeenia voidaan valmistaa useilla eri tavoilla. Yksi tapa on muuttaa sokeriruo'ko polypropeeniksi fermentoimalla sokeri etanoliksi, etanolista buteeniksi ja buteenista polypropeeniksi buteenin ja eteenin reaktiolla. (Greene 2014.) Kuvassa 6 on esitetty metanolin prosessointi buteeniksi ja polypropeeniksi.



Kuva 7 Metanolin prosessointi buteeniksi ja polypropeeniksi (Greene 2014).

Toinen tapa valmistaa polypropeenia on muuttaa sokeri synteetikaasuksi ja metanoliksi, joka polymeroidaan polypropeeniksi (Greene 2014).

Mekaaniset ominaisuudet ovat samat biopohjaisella ja öljypohjaisella polypropeenilla. Polypropeeni on monipuolinen muovi, josta voidaan valmistaa monenlaisia tuotteita. (Greene 2014.)

#### 3.4.3.1 Biopohjaisen polypropeenin kierrätys

Biopohjainen polypropeeni ei ole biohajoavaa (Shen et al. 2010). Polypropeeni kierrätetään samalla tavalla, on se sitten prosessoitu öljypohjaisista tai kasvipohjaisista raaka-aineista. Polypropeeni on laajasti käytetty muovi, joten sen kierrättäminen onnistuu jo ja on laajalti käytössä. Polypropeeni voidaan kierrättää mekaanisesti ja kemiallisesti. (Shen et al. 2009.)

Biohajoavien muovien joutuminen polypropeenin sekaan kierrätyksessä huonontaa kierrätetyn polypropeenin ominaisuuksia. Jos muoviseoksessa on yli 5% biohajoavia muoveja, kuten PLA, PHB tai TPS, havaitaan PP:n ominaisuuksissa huononemista. (Samper et al. 2008.)

#### **3.4.3.2 Biopohjaisen polypropeenin hinta**

Öljypohjainen PP on maksanut vuonna 2016 noin 1-1,2 €/kg. Biopohjainen PP on noin 80-100% kalliimpaa kuin öljypohjainen, mutta sitä ei vielä valmisteta kaupalliseen käyttöön. (van den Oever et al. 2017.)

### **3.5 Biopohjainen epoksihartsi**

Epoksihartsi luokitellaan kertamuoviksi, sillä sitä ei voi sulattaa ja käyttää uudelleen. Kertamuovit ovat myös liukenemattomia. Noin 75% epoksihartseista on nestemäisiä ja valmistetaan bisfenoli A:n diglysidyylietteristä (DGEBA). DGEBA valmistetaan bisfenoli A:sta ja epikloorihydrinistä. Epikloorihydrini on epoksidi ja se voidaan valmistaa biopohjaisista raaka-aineista. Tavallisesti epikloorihydriniä valmistetaan allyylikloridin kloorihydrauksella, joka puolestaan tehdään propeenin kloorauksella. Bisfenoli A on öljypohjainen tuote. Nestemäisestä epoksihartsista noin 30% on biopohjaista johtuen bisfenoli A:n käytöstä. (Shen et al. 2010). Biopohjainen ja öljypohjainen DGEBA ovat kemiallisesti identtisiä keskenään eikä tuotteen ominaisuuksissa ole sen takia mitään eroja. (Shen et al. 2009.)

#### **3.5.1 Biopohjaisen epoksihartsin kierrätys**

Biopohjainen ja öljypohjainen epoksihartsi on kertamuovia, joka tarkoittaa sitä, ettei sitä voi sulattaa ja käyttää uudelleen (Shen et al. 2009). Epoksihartsia käytetään usein hyvin pieniä määriä tuotteissa ja sovelluksissa, jolloin sen kerääminen kierrätykseen on taloudellisesti mahdotonta ja haastavaa muutenkin. Epoksihartsi on materiaalina hyvin kestävä, jolloin myös kemiallinen kierrätys materiaaleiksi on haastavaa. (Epoxy Resin Committee 2020.)

#### **3.5.2 Biopohjaisen epoksihartsin hinta**

Öljypohjaisen epoksihartsin hinta on noin 2-3 €/kg. 30% biopohjaista epoksihartsia myydään laajasti myös kuluttajille ja sen hinta on hieman korkeampi kuin öljypohjaisen.

#### **4 Biomuovien tulevaisuus**

Kestävyys, yhteensopivuus, edullinen hinta ja ympäristöystävällisyys ovat tulevaisuuden haasteina muunnettaessa uusiutuvia luonnonvaroja teollisiksi raaka-aineiksi (Ebnesajjad 2013). Tällä hetkellä biomuoveja ei tuoteta, tai ole mahdollista tuottaa niin paljoa, että öljypohjaisten muovien tuotanto pystyttäisiin kokokaan korvaamaan biopohjaisilla polymeereillä. Nykyinen biomuovien valmistuskapasiteetti on noin miljoona tonnia, kun taas raakaöljypohjaisia muoveja valmistetaan yhteensä noin 350 miljoonaa tonnia. (Nyman 2018.) Lisäksi erimerkiksi aromaattisille yhdisteille ei ole vielä kehitetty biopohjaista korvaavaa polymeeriä. Bentseeni, tolueni ja ksyleeni muodostavat yhteensä noin 15% orgaanisen kemian raaka-aineista ja suuri osa näistä käytetään muovien valmistukseen. Ligniiniä on tutkittu aromaattisten yhdisteiden raaka-aineeksi ja vaikka monia läpimurtoja on asian osalta jo saavutettu, se ei vielä kaupallisesti pysty korvaamaan öljypohjaisia aromaattisia yhdisteitä. (Shen et al. 2009.)

Siihen, kuinka nopeasti ja tehokkaasti biomuoveihin siirrytään, vaikuttaa mm. öljyn hinta, biopohjaisten raaka-aineiden hinta, erityisesti tärkkelys ja kasviöljyt, raaka-aineiden saatavuus, poliittiset päätökset, uuden teknologian luotettavuus, uusien teknologioiden kehittämisen nopeus, patentit, osaavan henkilökunnan määrä, yhteistyöt eri tahojen välillä ja sivutuotteiden käytettävyys, biomuovien kysyntä ja kuluttajien asenteet. (Shen et al. 2009.)

Biomuovien lisääminen riippuu myös siitä, miten hyvin biopohjaisia muoveja osataan hyödyntää. Biomuoveille, joiden ominaisuudet ovat täsmälleen samanlaiset kuin jollakin öljypohjaisella muovilla, tämä ei ole ongelma. Esimerkiksi biopohjainen PE vastaa ominaisuuksiltaan täysin öljypohjaista PE:tä, joten myös biopohjaista osataan hyödyntää mahdollisimman hyvin. Esimerkiksi PLA:n käyttökohteita tutkitaan vielä ja erilaisia käyttötarkoituksia kehitellään. (Shen et al. 2009.)

Monet biopohjaiset muovit ovat kalliimpia kuin öljypohjaiset muovit. Näissä muoveissa tulevaisuudessa on tärkeää pohtia tapoja laskea tuotantohintaa. Tapoja laskea tuotantohintaa on hankkia halvempia raaka-aineita, kuten esimerkiksi halvempaa tärkkelyssekoitusta tai suurentamalla tuotantoa. Joskus vaaditaan myös molempien tapojen yhdistelmää. Fermentoitua tärkkelystä voidaan valmistaa mm. perunankuorista, jotka muutoin joutuisivat jätteeksi. Jätteiden hyödyntäminen raaka-aineiksi laskee valmistuskustannuksia, mutta jätteitä ei

välttämättä riittä kattamaan koko raaka-ainetarvetta. Monet biopohjaiset muovit eivät ole vielä valmiita kilpailemaan öljypohjaisten muovien hinnan kanssa. (Shen et al. 2009.)

Biopohjaisten muovien raaka-ainetuotanto kilpailee ruuan-, rehun- ja biopolttainetuotannon kanssa. Biopohjaisten muovien valmistus vaatii kuitenkin vähän raaka-ainetta muihin käyttökohteisiin verrattuna. Tulevaisuudessa esimerkiksi PLA:n valmistusraaka-aine vaihtuu osittain selluloosaan, jota saadaan puista, jolloin sen valmistus ei kilpaile ruuan- ja rehuntuotannon kanssa. Tulevaisuudessa bioetanolia voidaan valmistaa lignoselluloosasta, jolloin myös bioetanolipohjaiset muovit siirtyvät pois kilpailusta ruoka- ja rehuntuotannon kanssa. (Shen et al. 2009.) Raaka-aineina voitaisiin käyttää myös metaania, muita kuin ruokakasveja, maatalouden sivutuotteita ja ruokakasvien jätteitä (Laird 2019).

Vaikka jotkin biomuovit ovatkin biohajoavia, biohajoavuus ei ole aina kannattavin vaihtoehto. Tulevaisuudessa biopohjaisten muovien kierrättämisellä tulee olemaan suurempi rooli, sillä kierrättämällä saadaan hyödynnettyä arvokkaat raaka-aineet. Biohajoavuudelle on olemassa kuitenkin sovelluksia, joissa se on tärkeää, kuten ruokapakkaukset, jotka likaantuvat ja lääketieteessä esimerkiksi elimistössä hajoavat lääkkeen annostelijat. (Laird 2019.)

Jotkin biomuovit voivat muovikeräysastiaan päätyessään häiritä perinteisten muovien kierrätysprosessia. Muovien lajittelu voi olla kallista ja haastavaa, jolloin joitakin biohajoavia, prosessia häiritseviä muoveja saattaa joutua kierrätysprosessiin mukaan ja vaikuttaa negatiivisesti kierrätetyn muovin ominaisuuksiin ja laatuun. (Samper et al. 2008.) Täysin öljypohjaisia muoveja vastaavat biopohjaiset muovit, kuten biopohjainen PE voidaan kierrättää nykyisessä kierrätysjärjestelmässä, mutta uudenlaisia biomuoveja, kuten PLA:ta tuotetaan niin pieniä määriä, ettei ole ollut mahdollista perustaa erillistä kannattavaa kierrätystä. (Laird 2019.)

Biomuovien tulevaisuuteen voi vaikuttaa suuresti EU-lainsäädäntö. Merta kuormittavien kertakäyttöisten muoviesineiden myyntikielto astuu voimaan vuonna 2021. Näihin esineisiin kuuluu mm. muovipillit, vanupuikot ja muoviset aterimet. (Yle 2019.) Kertakäyttötuotteita on jo alettu korvaamaan vaihtoehtoisilla materiaaleilla, kuten puun kuidusta saatavilla biomuoveilla. Euroopan komissio on myös tehnyt ehdotuksen muoviverosta, joka kannustaisi valtioita siirtymään biopohjaisiin muoveihin, vähentämään muovin kulutusta ja kierrättämään kaiken muovinsa. (Raivio 2018.)

## 5 Öljypohjaisten polymeerien korvaaminen biopohjaisilla erotusväliaineilla

Monien biopohjaisten polymeerien ominaisuudet vastaavat identtisesti öljypohjaisia vastineitaan. Tällaisissa tapauksissa öljypohjainen polymeeri on helppo vaihtaa biopohjaiseen. Esimerkiksi polyeteenioksidi-polypropeenioksidi-polyeteenioksidi (PEO-PPO-PEO) kopolymeeriä voidaan käyttää kapillaarielektroforeesissa erotusväliaineena. Koska sekä öljy-, että biopohjaiset polyeteeni ja polypropeeni ovat ominaisuuksiltaan identtiset, voidaan öljypohjaiset polymeerit vaihtaa helposti biopohjaisiin. (Chunhung et al. 1997.) Uusien biopohjaisten muovien, kuten PLA:n, PHA:n ja PTT:n ominaisuuksia pitää vielä tutkia, mutta monet öljypohjaiset muovit on mahdollista korvata niillä. Esimerkiksi PTT:llä on ominaisuuksia, jotka muistuttavat polykarboniittia ja polyamidia.

Yksi käytetyimmistä suodattimista on patruunasuodatin. Sitä käytetään etenkin autoissa ja ilmailu- ja avaruusteollisuudessa sekä juoma- ja kemianteollisuudessa. Patruunasuodattimissa erotusväliaine voi olla esimerkiksi huopa, haavapatruuna tai sidottu patruuna. (Svarovsky 2000.)

Sidotussa patruunassa erotusväliaine koostuu ohuista, löysistä kuiduista, jotka ovat usein puuta, puuvillaa, selluloosaa, lasia ja useita synteettisiä materiaaleja, jotka muodostetaan märkänä. Kuivaamisen jälkeen kuidut käsitellään hartsilla. (Svarovsky 2000.) Monet synteettiset materiaalit voidaan valmistaa myös biopohjaisesti. Hartsia voidaan myös valmistaa biopohjaisesta DGEBA:sta.

Pintasuodatinpatruunoissa erotusväliaineena toimii usein ohut, kalvomainen selluloosapaperi tai hartsilla päällystetty paperi (Svarovsky 2000). Epoksihartsia voidaan valmistaa biopohjaisena (Shen et al. 2009). Kertakäyttöiset suodattimet on usein valmistettu puuvillasta, villasta, viskoosista, selluloosasta, lasikuidusta, polypropeenista, akryylista, nylonista, asbestista, selluloosaestereistä, fluoratuista hiilivedyistä tai keramiikasta (Svarovsky 2000). Polypropeenaa voidaan valmistaa kasvipohjaisesti ja nylon on mahdollista korvata esimerkiksi PTT:llä.

Reunasuodattimessa suodatin on usein nylonia, polypropeenaa tai paperia (Svarovsky 2000). Polypropeeni voidaan valmistaa biopohjaisena ja sen ominaisuudet vastaavat öljypohjaisen

polypropeenin ominaisuuksia. Nylon voidaan korvata sen ominaisuuksia vastaavalla biopohjaisella PTT:llä.

Huokoisina erotusväliaineina voidaan käyttää muoveja. Eri muovien ja muotojen määrä on kasvussa. Nylon, polyesteri, polyuretaani, polyeteeni ja fluorihiiilipolymeerit ovat yleisiä erotusväliaineita. Huokoskoko voi vaihdella suurista rei'istä alle yhteen mikrometriin ja väliaineet voidaan valmistaa sintrauksella tai vaahdottamalla. (Svarovsky 2000.) Nylon, polyesteri ja polyeteeni voidaan valmistaa tai korvata biopohjaisilla polymeereillä. Biopohjaisia polyestereitä ovat esimerkiksi PLA ja PHA.

Nukleopore-suodatin on huokoisesta muovista tehty membraani, joka valmistetaan säteilytekniilla polykarbonaatista ja polyesteristä. Suodattimen huokoisuus voi vaihdella 1 – 10 µm. Lasertekniilla saadaan alle yhden mikrometrin kokoisia reikiä. Erilaisia membraaneja voidaan valmistaa myös polypropeenista, nylonista tai akryylikopolymeereistä. (Svarovsky 2000.)

Suodatuksessa käytettävät huovat valmistetaan nykyään usein synteettisistä materiaaleista villan sijasta. Tyypillisiä huopamateriaaleja on olefiini, nylon, polyesteriakryyli ja fluorihiiilipolymeeri. Huovassa kuidut järjestetään satunnaiseen järjestykseen. Huopasuodattimia voidaan käyttää monin tavoin, esimerkiksi kemian-, elektroniikka-, bio- ja ruokateollisuudessa ja sitä käytetään kaasun ja nesteen suodattamisessa. Synteettisten huopien hyviä puolia on mm. monipuoliset käyttökohteet, hyvä hiukkasten pidättäminen, sienien kasvun estäminen ja korroosionkestävyys. Huopa on hyvä eriste, jolloin reunoista ei pääse vuotoja ja se säilyttää terävät leikatut reunansa. (Svarovsky 2000.) Synteettisiä huopia voitaisiin valmistaa myös biopohjaisista polymeereistä.

Lasi- ja paperisuodattimet voidaan päällystää hartsilla, jolla voidaan lisätä vahvuutta ja muuttaa suodatusominaisuuksia. Paperia voidaan tukea sen heikkouden vuoksi myös synteettisillä kankailla. (Svarovsky 2000.)

Synteettisiä kankaita ja kuituja käytetään suodattimina. Synteettisiä kankaita voidaan tehdä nylonista, polyesteristä, polypropeenista ja harvemmin polyeteenistä. Nämä kaikki polymeerit on mahdollista korvata biopohjaisilla polymeereillä. Jokaisella eri kuidulla on omat kemialliset,

lämpö- ja mekaaniset ominaisuutensa. Kankaan valintaan vaikuttavat materiaalin kemialliset ja lämpöominaisuudet suodatettavaan materiaaliin verrattuna sekä kankaan kudontatapa. (Svarovsky 2000.)

Membraanierotuksessa käytettävien polymeerien on oltava termisesti ja kemiallisesti kestäviä, niiden on kestävä plastisoitumista ja ikääntymistä ja samalla niiden on oltava myös kustannustehokkaita. Erotukseen sopiva membraani voidaan valita sen kemiallisten ominaisuuksien avulla. Kaasun ja membraanin välinen vuorovaikutus määrää erotuksen tehokkuuden. Polymeeri pyritään valitsemaan niin, että membraani ei likaantuisi tai on helppo puhdistaa. (Mulder 1996.) Polymeerimembraanit ovat erityisen tärkeitä kaasujen erotuksessa. Membraaneja voidaan valmistaa luonnollisista ja synteettisistä polymeereistä. Luonnollisina polymeereinä käytetään esimerkiksi luonnonkumia, selluloosaa ja erilaisia selluloosajohdannaisia, kuten selluloosa-asetaattia. Synteettisinä polymeereinä voidaan käyttää polyeetterisulfonia, polyimideja, polyeetteri-imideja, perfluoropolymeeria, polykarbonaatteja, polysulfonia, polyäetyleneja, polyaniliinia, polyalkyyneja ja polysakkarideja. Tämän lisäksi voidaan käyttää polyeteeniä, polypropeenä, nylonia, PVC:tä ja PET:ä jotka kaikki voidaan valmistaa myös biopohjaisena. (Ismail et al. 2015 & Bøddeker 2008.)

Mikrosuodatusmembraaneina voidaan käyttää mm. polykarbonaattia, polyvinyylifluoridia, polypropeenä, polyamidia, polyeteeri-imidiä ja polysulfonia. Ultrasuodatusmembraaneina voidaan käyttää polyamidia, polyvinyylifluoridia, polysulfonia ja polyakrylinitriiliä. (Mulder 1996.) Polykarbonaatti on mahdollista korvata PTT:llä ja polypropeeni voidaan valmistaa biopohjaisena.

Myös hiilidioksidin erotuksessa voidaan käyttää membraanitekniikkaa. Lasimaisia polymeerejä, kuten selluloosa-asetaattia ja polyimidiä voidaan käyttää hiilidioksidin ja metaanin erotuksessa. Polyetyleeniglykolilla (PEG) uskotaan tulevaisuudessa olevan tärkeä rooli hiilidioksidin erotuksessa. (Nakao et al. 2019.)

Kun biopohjaisia muoveja käytetään erotusväliaineina, on otettava huomioon mahdolliset biohajoavat muovit. Jos erotusolosuhteet vastaavat hajoamisolosuhteita, erotusväliaine ei ole toimiva. Biomuovien käyttöä erotusväliaineina estää biomuovien kallis hinta ja mahdollisen biohajoavuuden nopeuden sääntely. Öljyn hinnan noustessa ja biopohjaisten muovien



valmistuksen halventuessa hinta ei ole enää niin suuri este laajemmalle biomuovien käytölle. Biohajoavien polymeerien käyttöä erotusväliaineina pitää tutkia jokaiselle prosessille erikseen, jotta olosuhteet erotuksessa ja polymeerin hajoamisessa ei ole liian samanlaiset.

## **6 Johtopäätökset**

Öljypohjaisten muovien korvaaminen biopohjaisilla on tärkeä askel luonnonvarojen säästämiseksi. Erotusväliaineet ovat yksi polymeerien käyttökohde, jossa monet öljypohjaiset muovit olisi mahdollista korvata biopohjaisilla. Erotusprosessien energiatehokkuutta voitaisiin parantaa vaihtamalla biopohjaisiin erotusväliaineisiin. Täysin öljypohjaisia vastineitaan vastaavat biomuovit, kuten polyeteeni, polypropeeni ja PET on helppo ottaa käyttöön. Uudenlaiset biomuovit, kuten PLA, PHA ja PTT vaativat tapauskohtaista tutkimusta jokaiselle erotuskohteelle. Kaikkia öljypohjaisia polymeerejä ei voida vielä korvata, sillä esimerkiksi aromaattiset yhdisteet ovat haastavia valmistaa biopohjaisena. Monet biopohjaiset muovit vastaavat ominaisuuksiltaan öljypohjaisia muoveja, joten öljypohjaisen erotusväliaineen korvaaja on mahdollista löytää myös biopohjaisena. Biohajoavuus voi joissakin sovelluksissa estää biohajoavan muovin käytön.

Biomuoveja voidaan valmistaa esimerkiksi muokkaamalla luonnosta jo löytyviä polymeerejä tai polymeroimalla uusiutuvista raaka-aineista valmistettuja monomeereja. Biomuovien raaka-aineina käytetään esim. maissista ja sokeriruosta saatavaa tärkkelystä tai selluloosaa. Biomuovien tuotannon kasvua ja käyttöä erotusväliaineina hidastaa kallis hinta öljypohjaisiin verrattuna, viljelyalan kilpailu ruuan tuotannon kanssa, tutkimuksen ja käyttökohteiden puute ja prosessien huono saanti. Biomuovien yleistymistä vauhdittaa öljyn hinnan kasvu, lainsäädäntö ja kuluttajien mielipiteet.

Tulevaisuudessa kehitettävää on muovien kierrätyksen tehostamisessa ja uudenlaisten raaka-aineiden kehittämisessä. Biohajoavat ja uudet, pienen mittakaavan biopohjaiset muovit voivat haitata muovien kierrätystä joutuessaan kierrätysastioihin. Muovien laatu heikkenee niiden sekoitessa ja biohajoavat muovit voivat tukkia prosessia. Kehitettävää olisi siis muovien kierrätysprosessissa tai muovien lajittelussa. Biomuovien raaka-aineita pitäisi tulevaisuudessa saada muualta kuin ruuantuotantoon kelpaavilta pelloilta ja kasveilta. Esimerkiksi maissin

korvaaminen elintarviketuotannon jätteillä etanolin valmistuksessa voisi olla yksi ratkaisusta. Tutkimusta tarvittaisiin myös uusien biopohjaisten muovien ominaisuuksista ja niiden uusista käyttökohteista, jotka osallaan vauhdittaisivat biopohjaisten muovien yleistymistä.

## Lähteet

Agustin, Melissa; Ahmmad, Bashir; Alonzo, Shanna Marie; Patriana, Famille. 2014. Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. *Journal of reinforced plastics and composites*. Vol.33:24: s.2205-2213. ISSN 1530-7964.

Bioplastic Feedstock Alliance. 2019. *The Bioeconomy - Sustainability, the Bioeconomy and the Circular Economy*. [Verkkoaineisto] [Viitattu 3.8.2020] Saatavissa: <https://bioplasticfeedstockalliance.org/bioplastics/>

Blanco, Alice. 2006. PET recycling. *Plastics Engineering*. Vol. 62:6: s. 36,38. ISSN 0091-9578.

Böddeker, Karl Wilhelm. 2008. *Liquid Separations with Membranes: An introduction to barrier interference*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 2008. 119 s. ISBN 9783540474531.

Chang, Joseph. 2018. Future of PE recycling. *ICIS Chemical Business*. Vol. 294:11: s. 10-11. ISSN 1937-5786.

Ebnesaajjad, Sina. 2013. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing, and Applications*. Amsterdam; Boston: Elsevier/William Andrew 2013. 446 s. ISBN 9781455730032.

Epoxy Resin Committee. 2020. *Recycling of Epoxy: Challenges and options*. ERC 16.7.2020. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 12.8.2020] Saatavissa: [https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2020/07/20200703\\_Epoxy-Recycling\\_Statement.pdf](https://epoxy-europe.eu/wp-content/uploads/2020/07/20200703_Epoxy-Recycling_Statement.pdf)

Flieger, M. & Kantorová, M. & Prell, A. & Řezanka, T. & Votruba, J. 2003. Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica*. Vol.48:1: s. 27-44. ISSN 1874-9356.

Greene, Joseph. 2014. *Sustainable plastics: environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics*. Hoboken, NJ: Wiley cop. 319 s. ISBN 978-1-118-89949-6.

Harmsen, Paulien & Hackmann, Martijn & Bos, Harriette. 2014. Green building blocks for bio-based plastics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. Vol.8:3: s. 306-324. ISSN 1932-104X.

Ismail, Ahmad Fauzi & Khulbe, Khailash Chandra & Matsuura, Takeshi. 2015. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. Cham: Springer International Publishing 2015. 331 s. ISBN 9783319010953.

Kim, J. & Lee, J & Yoon, J. & Lyoo, W. & Kotek, R. 2001. Alkaline depolymerization of poly(trimethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science (USA)*. Vol. 82:1: s. 99-107. ISSN 0021-8995

La Mantia, F. P. ; Scaffaro, R. ; Bastioli, C. 2002. Recycling of a starch-based biodegradable polymer. *Macromolecular Symposia*. Vol.180:1: s. 133-140. ISSN 1022-1360.

Laird, Karen. 2019. Breaking down bioplastics; Misconceptions, falsehoods often color discussion around bioplastics. *Plastics News*. Vol.29:43. ISSN 1042-802X.

Mojaveryazdi, Farzaneh & Rezania, Shahabaldin & Kamyab, Hesam & Zain, Nor. 2013. Production of biodegradable polymers (PHA) through low cost carbon sources: Green Chemistry. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*. Vol. 4:3: s.184. ISSN 2078-0737.

Muoviteollisuus ry. Muovisanasto. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 24.8.2020]. Saatavissa: <https://www.plastics.fi/fin/muovitiето/sanasto/?ltr=11>

Mulder, Marcel. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands. 564 s. ISBN 0792342488.

Nakao, Shin-ichi & Yogo, Katsunori & Goto, Kazuya & Kai, Teruhiko & Yamada, Hidetaka. 2019. *Advanced CO2 Capture Technologies*. Cham: Springer International Publishing 2019. 83 s. ISBN 9783030188580.

Nyman, Tomi. 2018. Pelastaako biomuovi maailman? Sitra. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 23.10]. Saatavissa: <https://www.sitra.fi/blogit/pelastaako-biomuovi-maailman/>

Ondrey, Gerald. 2016. PET RECYCLING. Chemical Engineering; New York. Vol. 123:1: s.7. ISSN 0009-2460.

PlasticsEurope. 2019. Plastics – the Facts 2019. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 27.5.2020]. Saatavissa:  
[https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)

Raivio, Petri. 2018. EU haluaa kasvavan muovivuorensa kuriin markkinoiden avulla – eurooppalainen muovivero harkintaan. Yle 16.1.2018. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 6.8.2020]. Saatavissa: <https://yle.fi/uutiset/3-10025687>

Sadat-Shojai, Mehdi ; Bakhshandeh, Gholam-Reza. 2011. Recycling of PVC wastes. Polymer Degradation and Stability. Vol. 96:4: s.404-415. ISSN 0141-3910.

Samper, María Dolores ; Bertomeu, David ; Arrieta, Marina Patricia ; Ferri, José Miguel ; López-Martínez, Juan. 2008. Interference of Biodegradable Plastics in the Polypropylene Recycling Process. Materials (Basel, Switzerland). Vol.11:10. ISSN 1996-1944.

Sato, Shun & Ishii, Naoki & Hamada, Yoshihiro & Abe, Hideki & Tsuge, Takeharu. 2012. Utilization of 2-alkenoic acids for biosynthesis of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates in metabolically engineered Escherichia coli to construct a novel chemical recycling system. Polymer Degradation and Stability. Vol. 97:3: s.329-336. ISSN 1873-2321.

Shen, Li & Worrell, Ernst & Patel, Martin. 2010. Present and future development in plastics from biomass. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. Vol.4:1: s.25-40. ISSN 1932-104X.

Shen, Li & Haufe, Juliane & Patel, Martin K. 2009. Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics. Group Science, Technology and Society. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 10.6.2020]. Saatavissa: [http://news.bio-based.eu/media/news-images/20091108-02/Product\\_overview\\_and\\_market\\_projection\\_of\\_emerging\\_bio-based\\_plastics,\\_PRO-BIP\\_2009.pdf](http://news.bio-based.eu/media/news-images/20091108-02/Product_overview_and_market_projection_of_emerging_bio-based_plastics,_PRO-BIP_2009.pdf)

Svarovsky, Ladislav. 2000. Solid-liquid separation. Oxford: Butterworth Heinemann. 554 s. ISBN 9780080541440.

Van den Oever, Martin ; Molenveld, Karin ; van der Zee, Maarten ; Bos, Harriëtte. 2017. Bio-based and biodegradable plastics - Facts and Figures. Wageningen Food & Biobased Research. 65 s. ISBN 978-94-6343-121-7.

Vandi, Luigi-Jules & Chan, Clement Matthew & Werker, Alan & Richardson, Des & Laycock, Bonwyn & Pratt, Steven. 2018. Wood-PHA Composites: Mapping Opportunities. *Polymers*. Vol. 10:7: s.751. ISSN 2073-4360.

Wu, Chunhung & Liu, Tianbo & Chu, Benjamin & Schneider, Dieter K. & Graziano, Vito. 1997. Characterization of the PEO-PPO-PEO triblock copolymer and its application as a separation medium in capillary electrophoresis. *American Chemical Society Journals*. Vol. 29:1: s.4574-4583. ISSN 0024-9297

Yle. 2019. Muovipillit ja muut merta kuormittavat kertakäyttömuovit kielletään 2021 alkaen. Yle 27.3.2019. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 6.8.2020]. Saatavissa: <https://yle.fi/uutiset/3-10710316>

Zhang, H. & Xiang, H. & Yang, Y. & Xu, Y. & Li, Y. 2004. Depolymerization of poly(trimethylene terephthalate) in supercritical methanol. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 92:4: s.2363-2368. ISSN 0021-8995.