



OULUN YLIOPISTO  
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

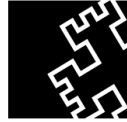
**SELLULOOSAN ENTSYMAATTINEN KÄSITTELY  
VISKOOSIN VALMISTUKSESSA**

Minna Halme

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2017



OULUN YLIOPISTO  
UNIVERSITY of OULU

TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**SELLULOOSAN ENTSYMAATTINEN KÄSITTELY  
VISKOOSIN VALMISTUKSESSA**

Minna Halme

Ohjaaja: Jani Kangas

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2017

# TIIVISTELMÄ

## OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Ympäristötekniikka		Pääaineopinnojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Halme, Minna		Työn ohjaaja yliopistolla Kangas J, TkT	
Työn nimi Selluloosan entsyymaattinen käsittely viskoosin valmistuksessa			
Opintosuunta	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Huhtikuu 2017	Sivumäärä 31 s.
Tiivistelmä			
<p>Työn tarkoituksena on tarkastella viskoosin valmistusprosessia ja siihen sovellettavaa entsyymikäsittelyä. Työssä esitellään viskoosin perinteisesti käytetty valmistusprosessi, jonka päävaiheet ovat merserointi, esikypsytytys, rikkitys, jälkikypsytytys ja kehruu. Viskoosin valmistuksessa selluloosa regeneroidaan valmistamalla siitä ensin selluloosaksantaattiliuos. Regenerointiin tarvitaan rikkihiiltä, jonka käytöstä vapautuu myrkyllisiä pilkkoutumis- ja reaktiotuotteita. Lopuksi liukoinen selluloosaliuos kypsetetään ja regeneroitu selluloosa kehrätään viskoosikuiduksi.</p> <p>Työssä käsitellään tarkemmin Biocelsol-menetelmää, jonka avulla rikkihiilen käytöstä voidaan luopua viskoosin valmistuksessa. Biocelsol-menetelmä on lupaava NaOH-pohjainen prosessi, jossa selluloosa käsitellään mekaanisesti ja entsyymaattisesti ja jonka jälkeen se sekoitetaan lipeän ja sinkkioksidin muodostamaan liukeseen. Työssä esitellään merkittävämpiä teollisuusentsyymeitä ja niiden toimintaperiaatteita. Työ on toteutettu kirjallisuusselvityksenä. Työssä tarkastellaan erilaisten entsyymien vaikutusta selluloosakuidun laatuun vaikuttaviin tekijöihin, kuten liukoisuuteen, syntyvän seoksen viskositeettiin ja aktiivisuuteen. Tarkastelu on toteutettu useiden tutkimustulosten pohjalta. Työssä tarkastellaan entsyymikäsittelyn hyviä ja huonoja ominaisuuksia viskoosin valmistuksessa.</p> <p>Työssä käsitellyissä menetelmissä selluloosakuituja voidaan valmistaa yksinkertaisilla, ekologisilla ja taloudellisilla tekniikoilla. Lisäksi kehruprosessissa selluloosan regeneraation myrkyllisten sivutuotteiden synty voidaan välttää. Entsyymaattisella käsittelyllä saavutetaan selluloosalle korkea liukoisuusaste ja aktiivisuus käsittelyn keston ollessa lyhyt. Selluloosan viskositeettia saadaan laskettua käsittelyn avulla. Entsyymaattisen käsittelyn haittapuolena on tarve selluloosan esikäsittelylle, joka taas vaatii suhteellisen pitkän käsittelyajan. Lisäksi entsyymaattisesti käsitellyistä selluloosasta saadut selluloosakuidut ovat lujuudeltaan heikompia kuin perinteisellä menetelmällä valmistetut kuidut. Vielä ei ole käytettävissä kaupallista regenerointi-menetelmää, joka olisi samaan aikaan taloudellisesti kannattava, täyttäisi ympäristöllisen kestävyuden ehdot sekä toteuttaisi tuotteelle asetetut tarkat laatuvaatimukset.</p>			

# ABSTRACT FOR THESIS

University of Oulu Faculty of Technology

Degree Programme (Bachelor's Thesis, Master's Thesis) Environmental Engineering		Major Subject (Licentiate Thesis)	
Author Halme, Minna		Thesis Supervisor Kangas J, D. Sc. (Tech)	
Title of Thesis Enzymatic treatment of cellulose for viscose manufacturing process			
Major Subject	Type of Thesis Bachelor's Thesis	Submission Date April 2017	Number of Pages 31 p.
<b>Abstract</b> <p>The aim of the thesis is to consider viscose manufacturing process and the enzymatic treatment of cellulose to be applied. Viscose manufacturing process comprising the steps of mercerizing, ageing, xanthation, dissolution and spinning process have been presented in this thesis. In the manufacture of viscose cellulose is regenerated by forming cellulose xanthate. Carbon disulfide is needed for the regeneration of cellulose. Use of carbon disulfide in making viscose release toxic degradation and reaction products. Finally, the regenerated cellulose is ripened and spinned to viscose fibers.</p> <p>In this thesis, the Biocelsol process that allows the use of carbon disulfide be dispensed with in the manufacture of viscose is studied in more detailed. The Biocelsol process is a promising NaOH-based process. In this process, the mechanically and enzymatically pre-treated cellulose is mixed with solution that contains caustic soda and zinc oxide. The most significant industrial enzymes and their operating principals are presented in this thesis. This thesis is a literature review. The effect of enzymes affecting the quality of the cellulose fiber properties, such as solubility and activity. The viscosity of cellulose can be reduced by using enzymatic treatment. The review was based on several research results. This thesis examines the good and bad features of the enzyme treatment in the manufacture of viscose fibers.</p> <p>In the methods studied in this thesis, manufacturing cellulose fibers can be carried out by simple, ecological, and economic techniques. In addition, toxic by-products of cellulose regeneration can be avoided in the spinning process. By enzymatic treatment of the cellulose a high degree of solubility, viscosity, and activity are achieved. The disadvantage of enzymatic treatment is a need for lengthy pre-treatment of the cellulose. In addition, cellulose fibers obtained from enzymatically treated cellulose are inferior in strength compared to fibers prepared by a conventional viscose process. There are still no cellulose regeneration processes that would at the same time be economical, fulfil the pre-conditions of sustainability and the strict product quality requirements.</p>			

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

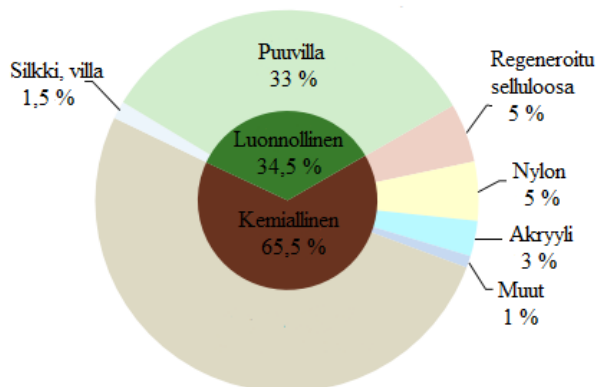
ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO .....	6
2 VISKOOSIN VALMISTUS .....	8
2.1 Merserointi .....	9
2.2 Esikypsytytys .....	10
2.3 Rikitys ja liuotus .....	10
2.4 Jälkikypsytytys .....	11
2.5 Kehruu.....	11
3 RIKKIHIILEN TALTEENOTTO.....	13
3.1 Talteenotto jäähdyttimien avulla.....	13
3.2 Kaasun absorptio .....	14
3.3 Adsorptio aktiivihiileen.....	15
4 ENTSYIMIEN KÄYTTÖ TEKSTIILITEOLLISUUDESSA.....	16
4.1 Sellulaasit .....	16
4.2 Selluloosan käsittely entsyymien avulla .....	18
5 SELLULOOSAKUITUJEN REGENEROINTI VISKOOSIN VALMISTUSTA VARTEN.....	19
5.1 Mekaaninen ja entsyymaattinen käsittely .....	20
5.2 Alkaliselluloosan valmistus entsyymien avulla .....	22
6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	27
7 LÄHDELUETTELO.....	29

## 1 JOHDANTO

Viskoosi on muuntokuitu, jonka valmistukseen käytetään luonnon polymeerejä ja se valmistetaan yleensä valkaistusta sulfiittiselluloosasta. Viskoosin valmistukseen käytetään liukoselluloosaa, jota voidaan valmistaa kaikista puulajeista. Suomessa esimerkiksi Stora Enso valmistaa liukoselluloosaa koivusta ja toimittaa sitä Kiinaan viskoositekstiilien raaka-aineeksi. (Stora Enso 2017) Suomessa Avilon Oy valmisti viskoosia Valkeakoskella vuoteen 2013 asti (Koivuniemi 2013). Maailmanlaajuinen tekstiilikuitujen tuotanto vuonna 2014 oli 96 miljoonaa tonnia, josta valtaosa oli polyesterin ja puuvillan tuotantoa. Kuvassa 1 on esitetty kuitutyypin tuotannon maailmanlaajuiset markkinaosuudet vuonna 2014. Viskoosin valmistukseen käytettävän regeneroidun selluloosan markkinaosuus oli 5 % ja sen tuotanto on viimeisen viiden vuoden aikana kasvanut nopeimmin verrattuna muihin kuituihin. Regeneroidun selluloosan osuuden odotetaan jatkavan kasvua 10 %:lla vuoteen 2020 mennessä. (RISE 2015)



Kuva 1. Tekstiilikuitujen tuotanto maailmanlaajuisesti vuonna 2014 (Muokattu alkuperäisestä lähteestä (RISE 2015)).

Maailman väestönkasvu on merkittävin tekijä tekstiilikuitujen tuotannon kasvattamiseen tulevaisuudessa. Selluloosakuitujen hyötyjä verrattuna synteettisiin, öljypohjaisiin kuituihin ovat niiden korkea hydrofiilisyys, hengittävyys, biohajoavuus ja uusiutuvien luonnonvarojen käyttö uusiutumattomien sijaan. (Kranthi et al. 2011) Tällä hetkellä

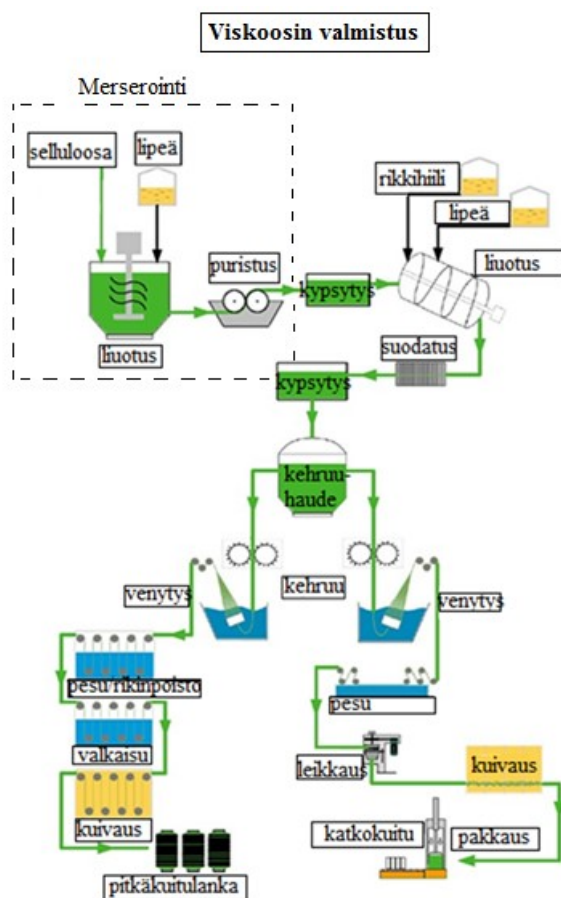
merkittävimmät kaupalliset valmistusprosessit regeneroitujen selluloosakuitujen tuottamiseen ovat viskoosi- ja lyocell-prosessit (Grönqvist et al. 2014). Viskoosiprosessissa selluloosa regeneroidaan valmistamalla siitä ensin selluloosaksantaattiliuos. Tämä tapahtuu käyttämällä rikkihiiltä, jonka käytöstä syntyy myrkyllisiä pilkkoutumis- ja reaktiotuotteita (Hase et al. 1998, s. 116). Lyocell-menetelmän haittapuolina taas ovat korkeat investointi- sekä liuotinkustannukset. Rikkihiilen käyttö viskoosin tuotannossa voidaan välttää selluloosan entsyymikäsittelyn avulla. (Grönqvist et al. 2014)

Tämän työn tarkoituksena on käsitellä viskoosin valmistusprosessia ja siihen sovellettavaa entsyymikäsittelyä. Työssä keskitytään erityisesti selluloosakuitujen regenerointiin käytettävän Biocelsol-menetelmän esittelyyn. Keskiössä tällöin ovat etenkin entsyymikäsittelyn vaikutukset selluloosan ominaisuuksiin, kuten liukoisuuteen, viskositeettiin sekä aktiivisuuteen.

## 2 VISKOOSIN VALMISTUS

Ensimmäinen viskoosikuidun valmistusprosessi kehitettiin Isossa-Britanniassa vuonna 1893. Vuodesta 1908 lähtien kuidun kehrääminen viskoosiseoksesta on toiminut avaintekijänä kasvavassa tekstiiliteollisuudessa. Viskoosi on edelleen yksi monipuolisimmista keinotekoisista kuiduista, sillä selluloosan ominaisuudet mahdollistavat sen kemiallisen ja rakenteellisen muokkauksen. Viskoosikuidun valmistusprosessi on kehittynyt paljon viimeisen sadan vuoden aikana, mutta käytetyt kemialliset reaktiot ovat pysyneet samana. Monivaiheisessa prosessissa lyhytkuituinen selluloosa muunnetaan kehrättäväksi liuokseksi, jonka jälkeen selluloosa muunnetaan pitkäkuituiseksi. Kuitujen pituus on tarkasti säädelty esimerkiksi koon, fysikaalisten ominaisuuksien sekä kuidun poikkipinta-alojen muodon mukaan. (Woodings 2001, s. 37)

Viskoosin valmistusprosessi on esitetty kuvassa 2.

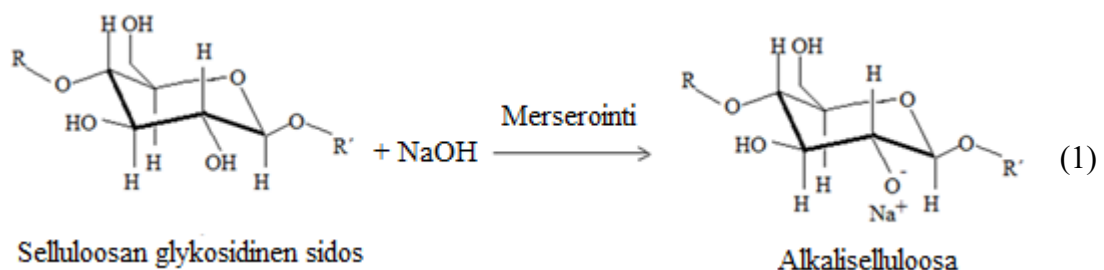


Kuva 2. Viskoosin valmistusprosessi (European Man-made Fibres Association 2016).



## 2.1 Merserointi

Viskoosin valmistus selluloosakuiduista alkaa kuvan 2 mukaisesti selluloosan liuottamisella lipeäliuoksessa. Tätä kutsutaan merseroinniksi. Merseroinnissa selluloosaa käsitellään 18 massa-% lipeäliuoksessa (natriumhydroksidi, NaOH). Kaupallisesti on käytössä kaksi merserointimenetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä selluloosa voidaan upottaa NaOH-liuokseen, jonka jälkeen turvonneet kuidut puristetaan hydraulisella puristimella. Toisessa käytössä olevassa menetelmässä selluloosa sekoitetaan natriumhydroksidin kanssa sulpuksi, josta ylimääräinen natriumhydroksidi poistetaan puristamalla sulppua valssien välissä. Suurin osa selluloosassa epäpuhtautena olevasta hemiselluloosasta liukenee natriumhydroksidin vaikutuksesta. Liuotuksen aikana selluloosa aktivoituu molekyylien sisäisten ja ulkoisten vetysidosten katkeamisen sekä kuitujen turpoamisen vaikutuksesta. Merseroinnin, reaktio (1), seurauksena syntynyt alkaliselluloosa on helppopääsyisempi myöhemmissä prosessivaiheissa käytettäville kemikaaleille (Strunk 2012, s. 10):



Liuotuksen jälkeen suurin osa lipeäliuoksesta poistetaan turvonneen selluloosan seasta mekaanisesti puristamalla. Tavoitteena on saada turvonneen selluloosan pitoisuus oikealle tasolle, jotta saavutetaan sopiva kuiva-ainepitoisuus jatkokäsittelyä varten. Puristuksella saadaan myös poistettua ylimääräinen natriumhydroksidi ja merseroinnissa vapautuneet selluloosan sisältämät sokerit, sakkaridit. (Woodings 2001, s. 37) Alkaliselluloosa jauhetaan eli revitään joko puristimien yhteydessä olevissa tai erillisissä repijöissä. Puristimista saatu puristuslipeä voidaan väkevöittää tuoreella natriumhydroksidilla ja palauttaa takaisin prosessiin. (Hase et al. 1998, s. 118) Alkaliselluloosaa revitään, jotta saavutetaan riittävä pinta-ala seuraavissa

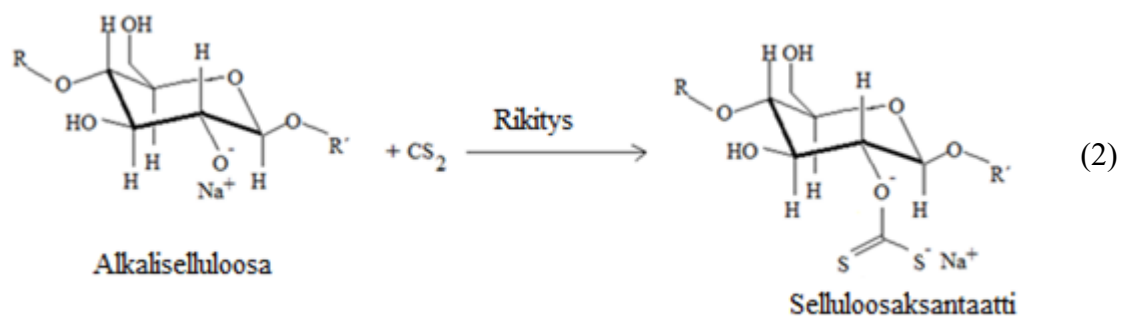
prosessivaiheissa tapahtuville muodostumisreaktioille. Repiminen kasvattaa reaktiivista pintaa ja lisää kemikaalien läpäisevyyttä. (Woodings 2001, s. 37)

## 2.2 Esikypsytyks

Esikypsytyksellä tarkoitetaan selluloosan osittaista depolymeroitumista, eli liukosellun polymeroitumisastetta lasketaan. Esikypsytyksen toteuttamiseen käytetään usein jatkuvatoimisia, pyöriviä rumpuja. (Hase et al. 1998, s. 118) Alkaliselluloosa ikäännytetään ennalta määrättyyn, luontaiseen viskositeettiin hapettavan hydrolyysin avulla (Strunk 2012, s. 10). Prosessiolosuhteet ovat tarkkaan säädeltyjä ajan ja lämpötilan osalta, jotta depolymerointi mahdollistuu. Ajan ja lämpötilan säätämällä vaikutetaan myös viskoosiin viskositeettiin. Reaktionopeutta voidaan parantaa katalyyttien avulla, tyypillisesti kobolttisuoloilla. Selluloosan polymerisaation väheneminen, eli molekyyliketjujen pituuden pieneneminen on välttämätöntä viskoosin prosessoitavuuden kannalta. (Woodings 2001, s.37)

## 2.3 Rikitys ja liuotus

Rikitykseen käytetään panosreaktoreita, jotka ovat alipaineisia ja suojakaasulla täytettyjä. Rikkihiili lisätään reaktoriin nesteenä. (Hase et al. 1998, s. 118) Rikityksessä alkaliselluloosa reagoi rikkihiilen ( $\text{CS}_2$ ) kanssa ja reaktiossa muodostuu selluloosaksantaattia (Strunk 2012, s. 10):



Syntyneen ksantaatin ominaisuuksiin vaikuttavat reaktioaika, lämpötila, alkalisellun puristusaste sekä käytetty rikkihiilimäärä. Reaktiossa muodostuu sivutuotteina natriumtritiokarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ), joka antaa liuokselle tyypillisen keltaisesta oranssiin

vaihtelevan värin. Rikitysreaktion jälkeen selluloosaksantaattiin lisätään voimakkaan sekoituksen aikana vettä ja natriumhydroksidia, jotta selluloosa liukenee ja viskoosi muodostuu. Tekstiiliteollisuuden käyttöön tulevan viskoosin koostumus on 10 % selluloosaa ja 5 % lipeää. (Strunk 2012, s. 10)

## 2.4 Jälkikypsytytys

Jälkikypsytyksessä saavutetaan viskoosille haluttu kehräytyvyys. Siinä osa selluloosaksantaatin ksantaattiryhmistä pilkkoutuu ja selluloosan substituutioaste (DS) laskee. Jälkikypsytyksen aikana viskoosi suodatetaan kahteen kertaan. (Hase et al. 1998, s. 118) Syntynyt liuos suodatetaan ja kypsytetään haluttuun koaguloitipisteeseen, jotta kehrulle ja viskoosikuidun laadulle haitalliset ilmakuplat ja liukenemattomat selluloosakuidut saadaan erotettua. Kypsytyksen ansiosta ksantaattiryhmien uudelleenjakautuminen termodynaamisesti tasapainoisempaan asemaan helpottuu sekä muodostuu homogeenisempia selluloosaketjuja. (Strunk 2012, s. 11)

## 2.5 Kehruu

Kehruussa liuksena oleva selluloosa regeneroituu kiinteään muotoon. Viskoosikuidut muodostuvat, kun emäksinen viskoosiliuos puristetaan kehrusuulakkeiden erittäin pienten reikien läpi happamaan kehruhauteeseen, joka sisältää rikkihappoa, natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sinkkisulfaattia ( $\text{ZnSO}_4$ ) ja vettä. Viskoosiliuoksen reagoidessa kehruhauteessa, vapautuu rikkihiili- ja rikkivetykaasuja. Lisäksi neutraloitumistuotteena syntyy natriumsulfaattia. Haude sisältää usein myös pinta-aktiivisia aineita. (Woodings 2001, s. 38) Kehruuhauteen koostumus vaikuttaa selluloosan regeneroitumiseen ja siten myös venyvyyteen sekä selluloosaketjujen järjestäytymiseen viskoosikuidussa. Kuidut hyytyvät välittömästi neutraloinnin ja hapotuksen tuloksena, jonka jälkeen venyttämällä ja hajottamalla selluloosaksantaatista saadaan selluloosaa. Vaiheet ovat erittäin tärkeitä kuidun lujuuden ja muiden haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Kehruun jälkeen viskoosikuitu kerätään köydeksi ja se viedään venytyshauteen sekä pesuhauteen kautta leikkureille. Lopuksi syntyneet kuidut pestään hapon poistamiseksi, käsitellään kemikaalisesti rikin poistamiseksi ja valkaistaan

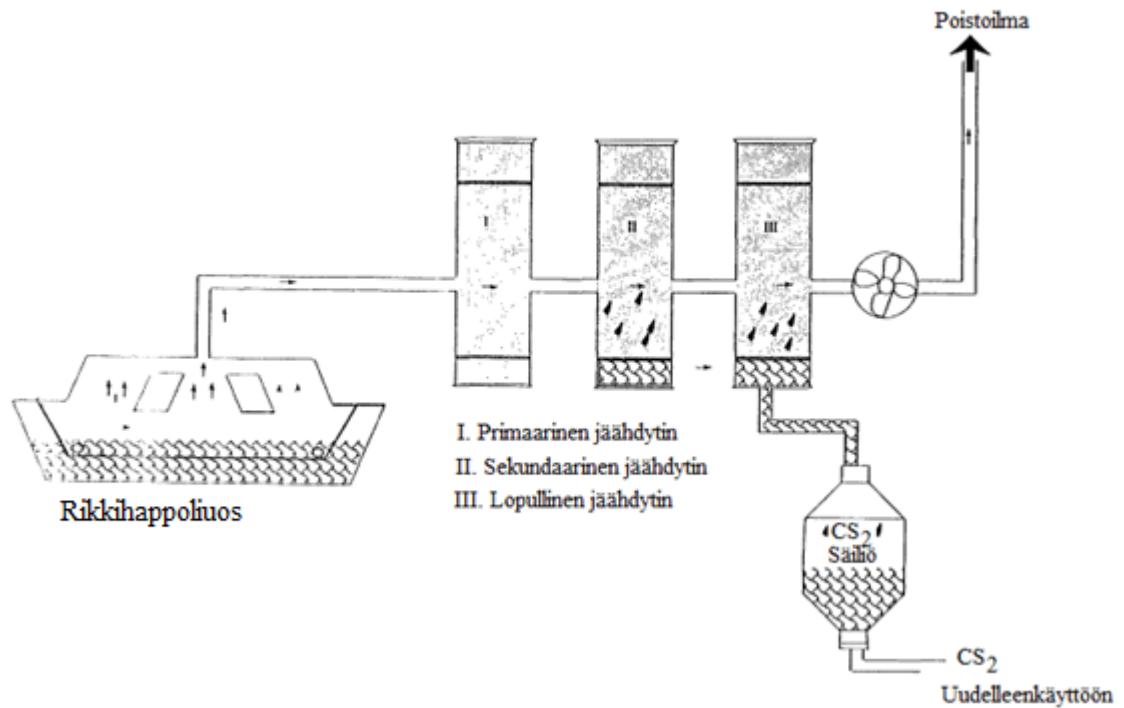
ennen viimeistä pesua. Viskoosi voi olla jatkuvasäikeistä tai se voi olla katkokuituja eli katkottua jatkuvaa kuitua. (Strunk 2012, s. 12)

### **3 RIKKIHIILEN TALTEENOTTO**

Viskoosin valmistusprosessissa vapautuu myrkyllistä rikkihiiltä rikityksestä eteenpäin. Rikitys tapahtuu suljetussa systeemissä, jotta vapautuvia kaasuja voidaan hallita. Rikkihiiltä vapautuu prosessissa kehruvaiheessa, jonka vuoksi myös kehrukoneet on koteloitu. Myrkyllisiä kaasuja voidaan hallita systeemillä, jossa on yhdistetty alipaineinen ilmanvaihto sekä talteenotto. Kaasut imetään koneista puhaltimien avulla, jonka jälkeen ne siirretään jäähdyttimien kautta talteenottolaitoksille. (Youxin & Dezhen 1985) Talteenottoon voidaan käyttää erilaisia menetelmiä, kuten absorptiota ja lisäksi myrkylliset kaasut voidaan adsorboida aktiivihieleen. Rikkihiilen talteenoton perusteina ovat taloudelliset syyt, ympäristömääräykset sekä työhygieniat. Talteen otettu rikkihiili voidaan palauttaa uudelleen prosessiin, jolloin raaka-ainekustannukset vähenevät. Tehtaiden rikkihiilipäästöt ovat vähentyneet talteenoton vaikutuksesta, eikä rikkihiiltä ole enää havaittavissa tehtaiden läheisyydessä. Talteenoton seurauksena työasemien ilman rikkihiilen pitoisuus on vähentynyt merkittävästi, vaikka rikkihiilen käyttö viskoosin valmistuksessa on kasvanut (Youxin & Dezhen 1985).

#### **3.1 Talteenotto jäähdyttimien avulla (Grupta et al. 1992, s. 32-33)**

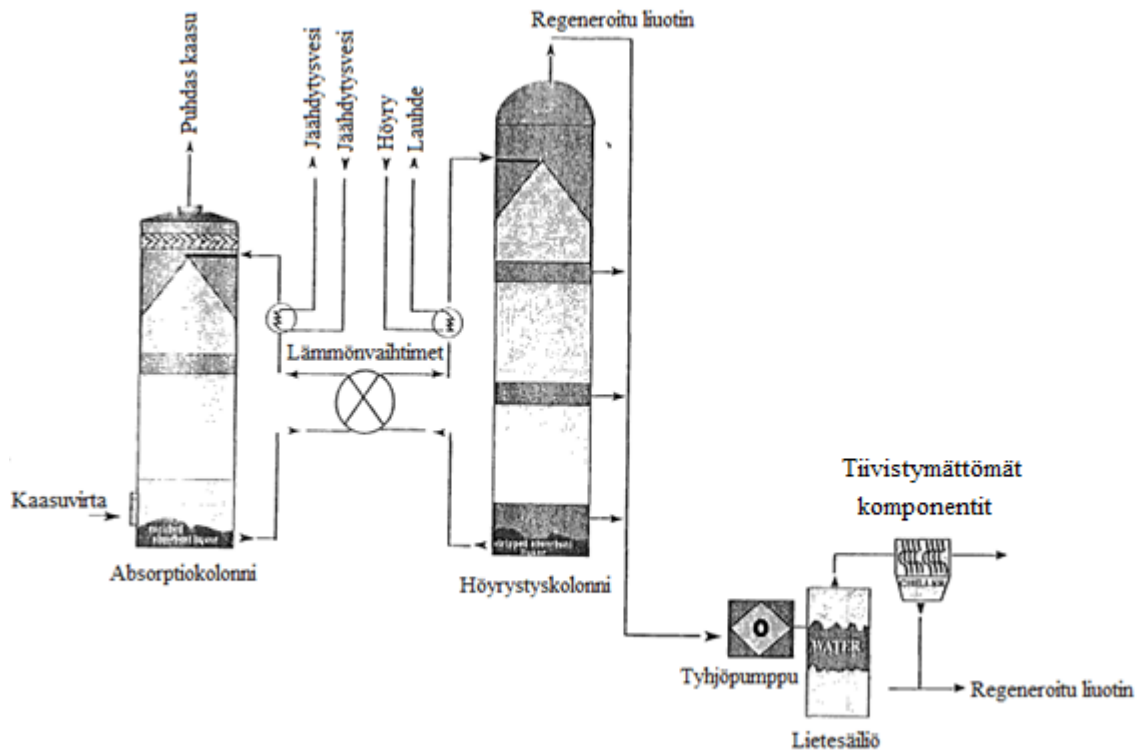
Rikkihiilen talteenottoon voidaan käyttää alipaineista ilmanvaihtoa, jossa kehrussa vapautunut kaasu otetaan talteen kaasunkeruuputkistoon peräkkäisten jäähdyttimien avulla. Menetelmä sisältää rikkihiilen lauhtumisen lipeäliuoksen (NaOH) läpi sekä rikkihiilen talteenoton kokoomasäiliössä. Menetelmä on tehokkaimmillaan rikkihiilen konsentraation ollessa korkea ja virtauksen ollessa pieni. Kerätty rikkihiili kuljetetaan varastosäiliöön puhtaana rikkihiilenä, josta se voidaan käyttää uudelleen prosessiin. Osa rikkihiilestä muuntuu rikkivedyksi. Menetelmä on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Rikkihiilen talteenotto puhaltimien ja jäähdyttimien avulla (Grupta et al. 1992, s. 33).

### 3.2 Kaasun absorptio (Grupta et al. 1992, s. 22, 24)

Kaasun absorptiossa rikkihiili ja absorboimisneste sekoitetaan imeytystornissa. Tämän jälkeen se siirretään strippaustorniin (engl. stripping tower), jossa se lämmitetään ja rikkihiili haihtuu. Rikkihiilen talteenotto tapahtuu kahdessa jatkuvatoimisessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa rikkihiili kerätään poistovirtauksesta imeyttämällä, jossa apuna käytetään nestemäistä absorbenttia. Kaasut imeytetään vastavirtaperiaatteella toimivassa täytekappaletornissa. Prosessin toisessa vaiheessa rikkihiiltä sisältävä nestemäinen absorbentti siirtyy imeyttimestä lämmönvaihtimiin, joissa lämpötilan nousu tehostaa rikkihiilen vapautumista strippaustorniin. Tämän jälkeen absorptioliuos kierrätetään takaisin imeyttimeen. Erotetut rikkihiilikaasut lauhdutetaan nestefaasiin. Menetelmä on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Absorptio rikkihiilen talteenotossa (Grupta et al. 1992, s. 24).

### 3.3 Adsorptio aktiivihiileen (Grupta et al. 1992, s. 27)

Rikkihiili ja muut haihtuvat liuotinkomponentit voidaan ottaa talteen myös adsorboimalla ne aktiivihiileen. Tämä menetelmä on perinteinen haihtuvien liuotinkomponenttien talteenottoon käytetty menetelmä, jossa aktiivihiili toimii adsorbenttina. Rikkihiili adsorboidaan adsorbentin sisäiselle pinnalle ja puhdistettu ilma päästetään ilmakehään. Tämän jälkeen adsorbentti regeneroidaan, yleensä höyryttämällä. Kun maksimimäärä rikkihiiltä on imeytynyt aktiivihiileen, rikkihiili erotetaan höyrystä lauhduttamalla.

## 4 ENTSYMIEN KÄYTTÖ TEKSTIILITEOLLISUUDESSA

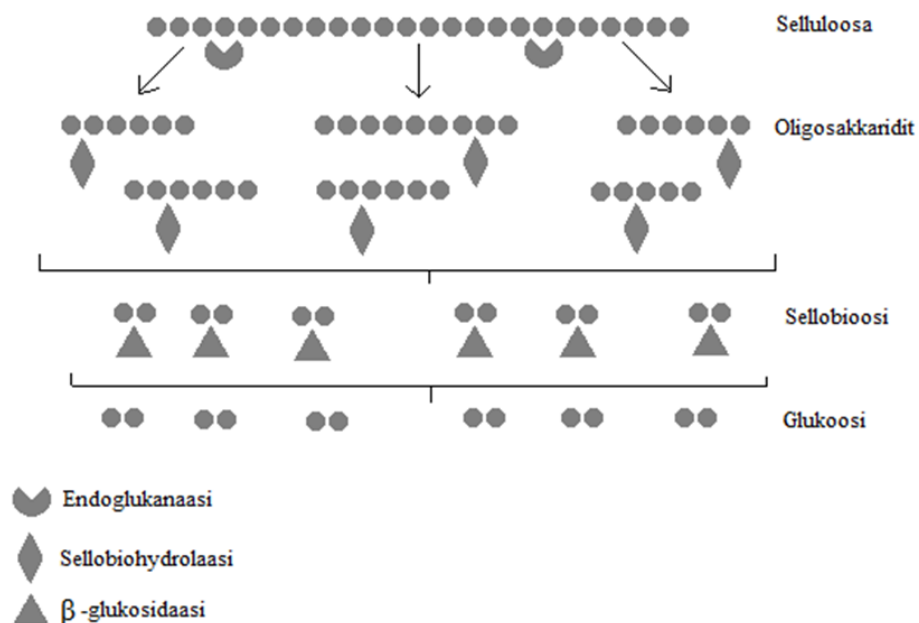
Entsyymejä on käytetty erilaisissa prosesseissa läpi historian. Entsyymien, proteiinimolekyylien, avulla voidaan aikaan saada kemiallisia reaktioita. Entsyymit toimivat katalyytteinä näissä kemiallisissa reaktioissa. Katalyyteillä tarkoitetaan aineita, jotka kiihdyttävät reaktioita alentamalla reaktion käynnistymiseen tarvittavaa aktivointienergiaa, jonka seurauksena reaktio tapahtuu suuremmalla nopeudella samassa lämpötilassa. Tästä syystä reaktiot tai prosessit voivat tapahtua tehokkaammin ja laimeammissa olosuhteissa (esim. neutraali pH, alhainen lämpötila ja paine) kuin muutoin olisi mahdollista. Entsyymien avulla nämä kemialliset reaktiot voidaan saada aikaiseksi näissä laimeammissa olosuhteissa, joita voidaan kutsua myös normaaliolosuhteiksi. Normaaliolosuhteiksi määritellään usein vesipohjaiset ympäristöt, pH:n ollessa normaali ( $\text{pH} \approx 7$ ) ja lämpötilan ollessa 20-40°C. Katalyytit eroavat muista reagensseista, sillä ne eivät kulu reaktion aikana. Katalyytteinä entsyymit muuttavat tasoa, jossa termodynaaminen tasapainotila saavutetaan, mutta eivät kuitenkaan muuta reaktion tasapainoa. Tämä viittaa siihen, että entsyymit toimivat reversiibelisti. Yksi biokatalyyttien tärkeimmistä eduista on niiden biohajoavuus. Entsyymit toimivat laimeissa olosuhteissa, joten ei-haluttujen sivureaktioiden esiintyminen vähentyy. Tällaisia sivureaktioita ovat esimerkiksi hajoaminen, rasemoituminen, eli optisen aktiivisuuden katoaminen sekä toisiintuminen, eli reaktio, jossa lähtöaineen hiilirunko muuttuu toiseksi isomeerikseen. Tämä johtaa parempaan saantoon, yksinkertaisempiin erotusprosesseihin ja toimiminen laimeammissa olosuhteissa johtaa säästöihin energia- ja jätteenkäsittelykustannuksissa. (Hellner 2011, s. 11)

### 4.1 Sellulaasit

Eräs esimerkki tekstiiliteollisuudessa käytettävistä entsyymeistä ovat sellulaasit. Viskoosin valmistuksessa selluloosa muutetaan rikkihiilen avulla alkaliliukoiseen muotoon selluloosaksantaatiksi. Rikkihiilen myrkyllisyyden johdosta, selluloosaa pilkkovia entsyymejä eli sellulaaseja on alettu käyttää selluloosan käsittelyssä liukoselluksi joko niin, että osa tai kokonaisuudessaan rikkihiilikäsittely voidaan jättää tekemättä. Sellulaasit ovat merkittävimpiä teollisuusentsyymejä, jotka valmistetaan



pääosin *Trichoderma*- ja *Aspergillus*-suvun sienten avulla. Sellulaasientsyymejä voidaan tuottaa monilla sienimikrobeilla, jotka yleensä tuottavat monia endoglukanaaseja, kahta tai useampaa sellobiohydrolaasia ja ainakin yhtä  $\beta$ -glukosidaasia. Hydrolyysissä nämä entsyymit pilkkovat yhdessä kiteistä selluloosaa sekä sivutuotteina syntyviä sellobiooseja. Endoglukanaasit vaikuttavat selluloosasubstraatin ei-kiteisiin eli amorfisiin osiin, joissa selluloosamolekyylit ovat huonommin järjestäytyneitä. Endoglukanaasit katkovat mikrofibrillejä ja hydrolysoivat selluloosan amorfisia osia lyhyemmiksi. Ne pilkkovat satunnaisesti selluloosaketjujen sidoksia ja näin lyhentävät selluloosaketjujen pituutta. Sellobiohydrolaasit pilkkovat sellobiooseja selluloosaketjujen päistä ja ne voivat hydrolysoida kiteistä selluloosaa ilman endoglukanaasien apua. Selluloosan hydrolyysin viimeistelevät  $\beta$ -glukosidaasit pilkkovat sellobiooseja glukoosiksi. (Rahkamo et al. 1996) Sellulaasien toimintaperiaate on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Sellulaasientsyymien toimintaperiaate (Muokattu alkuperäisestä lähteestä Binod et al. (2011, s. 235))

Sellulaasien avulla voidaan valmistaa alkaliliukoista selluloosaa. Liukoisuus kasvaa, kun selluloosan viskositeettia saadaan laskettua entsyymattisen käsittelyn avulla. Esimerkiksi Rahkamo et al. (1996) havaitsivat, että samalla pilkkoutumisasteella viskositeetin

tehokkain lasku saadaan käyttämällä tiettyä endoglukanaasia, jota he kutsuivat endoglukanaasi II:ksi (EG II). Sellulaasien kykyyn alentaa selluloosan viskositeettia vaikuttaa käytettävän sellulaasin tyyppi, jolla on toisaalta suuri vaikutus niiden toimintatapaan. (Rahkamo et al. 1996)

## **4.2 Selluloosan käsittely entsyymien avulla**

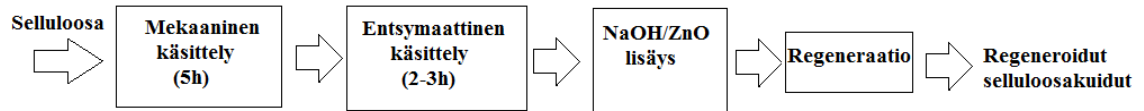
Entsyymejä käytetään tekstiiliteollisuudessa korvaamaan voimakkaat kemikaalit, lisäämään reaktionopeutta ja vaikuttamaan vain tiettyyn tekstiilin substraattiin. Tekstiiliteollisuudessa käytettävät entsyymit kuuluvat yleensä hydrolaaseihin, eli entsyymit katalysoivat kovalenttisen sidoksen katkaisemista tekstiilikuidussa veden additioreaktiolla. (Doshi & Shelke 2001, s. 202) Viskoosin valmistuksessa rikkihiilen käyttöä voidaan vähentää tai käytöstä voidaan luopua entsyymien ansiosta. Liuotettua selluloosaa voidaan esikäsitellä endoglukanaasilla, ksylanaasilla tai näiden seoksella, jotka katkaisevat sidoksia selluloosaketjusta. Käsittely parantaa selluloosan reaktiivisuutta, sillä entsyymien avulla avataan selluloosan amorfisten osien rakenne. Lisäksi käsittely tehostaa selluloosakuitujen turpoamista merseroinnissa. (Östberg et al. 2012) Tuotantokustannuksia saadaan laskettua entsyymien käytöllä, sillä niitä voidaan käyttää uudelleen useaan kertaan, menettämättä entsyymien tehokkuutta halutuissa olosuhteissa lämpötilan, entsyymien määrän ja reaktioajan osalta (Shukla 2016, s. 151).

## 5 SELLULOOSAKUITUJEN REGENEROINTI VISKOOSIN VALMISTUSTA VARTEN

Selluloosamassan uudelleenkäyttö regeneroitujen selluloosakuitujen valmistuksessa herättää aiempaa enemmän kiinnostusta, sillä tekstiilikuitujen, kuten viskoosin, tarve kasvaa. Viskoosin valmistukseen käytetään liukosellua, joka sisältää paljon selluloosaa ja vain hieman hemiselluloosaa sekä ligniiniä. Viskoosin tuotantoon käytettävän liukoselluloosan valmistamisen haasteita ovat hemiselluloosan selektiivinen poistaminen ja seoksen viskositeetin tarkka säätö sekä tärkeimpänä seoksen reaktiivisuuden samanaikainen kasvattaminen. (Grönqvist et al. 2014) Viskoosin valmistuksen kannalta alkaliliukoisen hemiselluloosan poisto on välttämätöntä, sillä muuten se liukenee lipeäliuokseen heikentäen selluloosan reagointia liuotuksen aikana. Merseroinnissa syntynyt alkaliselluloosa sisältää hieman hemiselluloosaa, vaikka suurin osa siitä liukeneekin NaOH-liuokseen. Jäljelle jäänyt hemiselluloosa heikentää selluloosaksantaatin muodostumista ja vähentää selluloosan reaktiivisuutta. Hemiselluloosan poistaminen on tärkeää, jotta voidaan tuottaa selluloosaa, jolla on korkea reaktiivisuus ja matala ksylaanipitoisuus. Hemiselluloosan poistossa voidaan käyttää menetelmää, jossa yhdistyvät selluloosan entsymaattinen esikäsitely sekä alkalinen jälkikäsitely, joka laskee seoksen alkalisuutta. (Gehmayr et al. 2011) Selluloosa liukenee huonosti moniin liuottimiin. Se ei liukene veteen ja sen täydellinen liukeneminen vesipohjaisiin liuottimiin vaatii siten selluloosan rakenteen alustavaa muokkausta. Selluloosan liukenemista voidaan parantaa esimerkiksi käyttämällä Biocelsol-menetelmää. (Grönqvist et al. 2014)

Biocelsol-menetelmä on lupaava, vesipohjainen prosessi regeneroitujen selluloosakuitujen valmistukseen. Menetelmässä mekaanisesti ja entsymaattisesti käsitelty selluloosa sekoitetaan lipeää ja sinkkioksidia (NaOH/ZnO) sisältävään

vesiliuokseen. Menetelmän vaiheet on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Selluloosakuitujen regeneroiminen Biocelsol-menetelmällä (Grönqvist et al. 2014).

Kuten kuvasta 6 voidaan nähdä, menetelmässä selluloosan ja veden muodostamaan seokseen lisätään natriumhydroksidia. Osa selluloosasta liukenee NaOH-liuokseen. Tämän lisäksi seokseen lisätään sinkkioksidia, jolloin selluloosan liukeneminen parantuu edelleen. Selluloosa liukenee jäähdytys- ja sulatusvaiheiden kautta. Menetelmän suurin etu on, että prosessissa ei tarvitse käyttää rikkihiiltä. Haittapuolena menetelmässä on tarve selluloosamassan esikäsittelylle. Mekaaninen esikäsittely tarvitsee pitkän, jopa 5 tunnin vaikutusajan, jota seuraa 2-3 tunnin entsyymäattinen hydrolyysi hyödyntäen sellulolyyttisiä entsyymejä. Menetelmällä saadaan tehokkaasti avattua ja fibrilloitua, eli murrettua kuituja, tuhoamatta täysin niiden rakenteita. Entsyymäattisesti käsitellyn selluloosan moolimassa on 14 % pienempi verrattuna perinteisiin viskoosin käsittelymenetelmiin, kuten rikkihiilikäsittelyyn. Entsyymäattisesti käsitellystä selluloosasta valmistetun alkaliselluloosan viskositeetti on pienempi selluloosan pitoisuuden suhteen kuin aiemmilla menetelmillä. Tämä mahdollistaa sen, että selluloosan pitoisuutta saadaan lisättyä 7 %, ilman viskositeetin kasvua suhteessa aiemmin käytettyihin menetelmiin. (Grönqvist et al. 2014)

## 5.1 Mekaaninen ja entsyymäattinen käsittely

Mekaanisen käsittelyn aikana selluloosan pinta avataan, jotta entsyymien toiminta olisi tehokasta entsyymäattisen käsittelyn aikana. Entsyymäattinen hydrolyysi avaa edelleen kuitujen rakennetta ja laskee selluloosan viskositeettia. Mekaanisessa ja entsyymäattisessa käsittelyssä entsyymeinä toimivat endoglukanaasi sekä ksylanaasi ja selluloosana

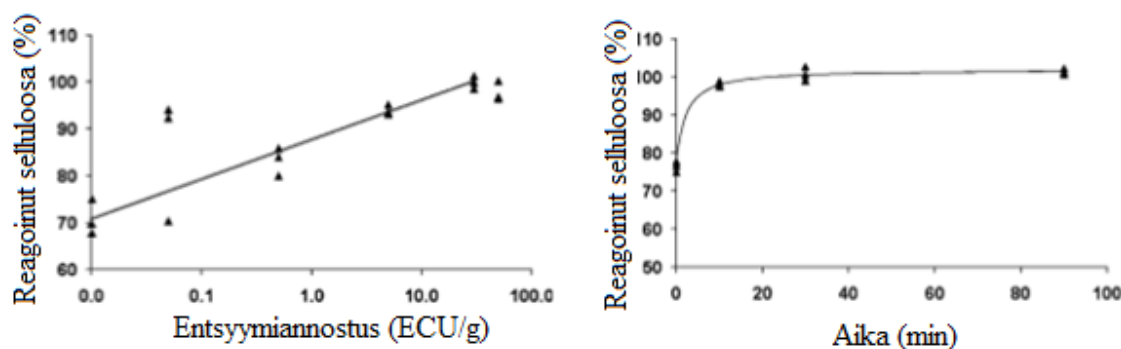
voidaan käyttää esimerkiksi kaupallista havupuusta valmistettua sulfiittisellua. Substraattina voidaan käyttää hydroksietyyliselluloosaa.

Grönqvist et al. (2014) ehdottamassa menetelmässä selluloosa homogenisoidaan esikostuttamalla se deionisoidulla vedellä, jonka jälkeen selluloosa suodatetaan ja revitään mekaanisesti 5 tunnin ajan huoneenlämmössä. Revitty selluloosa käsitellään entsyymeillä pH:n ollessa 5 ja lämpötilan ollessa 50 °C. Selluloosaa sekoitetaan entsyymattisen reaktion aikana siipisekoittimessa, jonka jälkeen entsyymattinen reaktio pysäytetään nostamalla lämpötila 90 °C:en. Käsittelyn jälkeen selluloosa suodatetaan ja pestään deionisoidulla vedellä. (Grönqvist et al. 2014)

Entsyymattista käsittelyä on tarkasteltu myös siitä näkökulmasta, että sitä voitaisiin käyttää perinteisen viskoosin valmistuksen esikäsittelynä. Esimerkiksi Gehmayr et al. (2011) tutkimuksessa selluloosaa käsiteltiin ennen alkaliselluloosan rikitystä *Aspergillus oryzae*-mikrobista peräisin olevalla entsyymillä. Entsyymattisessa käsittelyssä tavoitellaan entsyymien homogeenista jakautumista, joka voidaan saavuttaa sekoittamalla hydroksietyyliselluloosa ensiksi fosfaattipitoiseen puskuriliuokseen, jonka jälkeen se lisätään selluloosan joukkoon. Entsyymattinen käsittely päätetään ja entsyymiliuoksen poistamiseksi selluloosa suodatetaan imusiivilän läpi, jonka jälkeen se pestään kuumalla (90°C) deionisoidulla vedellä jäljelle jääneiden entsyymien toiminnan lopettamiseksi. Lopuksi selluloosa suodatetaan, pestään kylmällä deionisoidulla vedellä ja kuivataan (Gehmayr et al. 2011).

Entsyymattisen käsittelyn avulla voidaan nostaa selluloosan reaktiivisuutta. Tätä voidaan tehdä esimerkiksi käsittelemällä liukoselluloosaa endoglukanaasilla. Engström et al. (2006) tutkimuksessa selluloosaa käsiteltiin *Aspergillus*-suvun sienestä peräisin olevalla, *Humicola insolens*-geenin sisältävällä entsyymillä. Entsyymattinen käsittely suoritettiin kahdessa sarjassa, joissa muuttujina olivat entsyymiannostus ja käsittelyaika. Koesarjat toteutettiin niin, että kerrallaan muutettiin vain toista muuttujaa toisen pysyessä vakiona. Tutkimuksessa käytettiin viittä eri entsyymiannostusta ja käsittelyn kesto oli kaikissa 3,5 tuntia ja jokaisessa kokeessa seosta sekoitettiin 30 minuutin välein. Toisessa koesarjassa tutkittiin käsittelyajan vaikutusta sellun reaktiivisuuteen entsyymiannostuksen ollessa

vakio. Entsyymiannostuksen ja ajan vaikutus selluloosan reaktiivisuuteen on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Selluloosan reaktiivisuus entsyymien määrän ja käsittelyn keston funktiona (Engström et al. 2006).

Kuten kuvasta 7 voidaan havaita, endoglukanaasin käyttö kasvattaa merkittävästi reagoineen selluloosan osuutta. Reagoineen sellun osuus kasvaa lineaarisesti entsyymiannostusta lisättäessä ja saavuttaa suurimman arvonsa jo entsyymiannostuksen ollessa noin 30 ECU/g. Havaitaan myös, että endoglukanaasilla käsitellyn selluloosan reaktiivisuus kasvaa nopeasti ajan suhteen ja saavuttaa suurimman arvonsa jo 10 minuutin vaikutusajan jälkeen. Endoglukanaasien vaikutus kasvavaan reaktiivisuuteen perustuu niiden toimintatapaan. Endoglukanaasit hajottavat amorfista selluloosaa pilkkomalla satunnaisesti selluloosaketjujen sidoksia. Koska amorfisia alueita esiintyy mikrosäikeiden pinnalla ja välissä, endoglukanaasien käyttö johtaa soluseinän turpoamiseen helpottaen reagenssien pääsyä selluloosan rakenteisiin. Lisäksi endoglukanaasien käyttö laskee selluloosan polymerisoitumisastetta ja näin ollen kasvattaa reaktiivisuutta. (Engström et al. 2006)

## 5.2 Alkaliselluloosan valmistus entsyymien avulla

Mekaanisen käsittelyn jälkeen tehtävän selluloosan entsyymattaisen käsittelyn seurauksena selluloosa saadaan liukoiseen muotoon. Selluloosan liukoisuus riippuu niin selluloosakuidun huokoisuudesta kuin polymerisoitumisasteesta ja seoksen viskositeetista. Selluloosakuidun soluseinä koostuu hiilihydraateista, jotka sitovat vettä. Tämä johtaa turpoamiseen, joka on tärkein edellytys sille, että selluloosasta voidaan

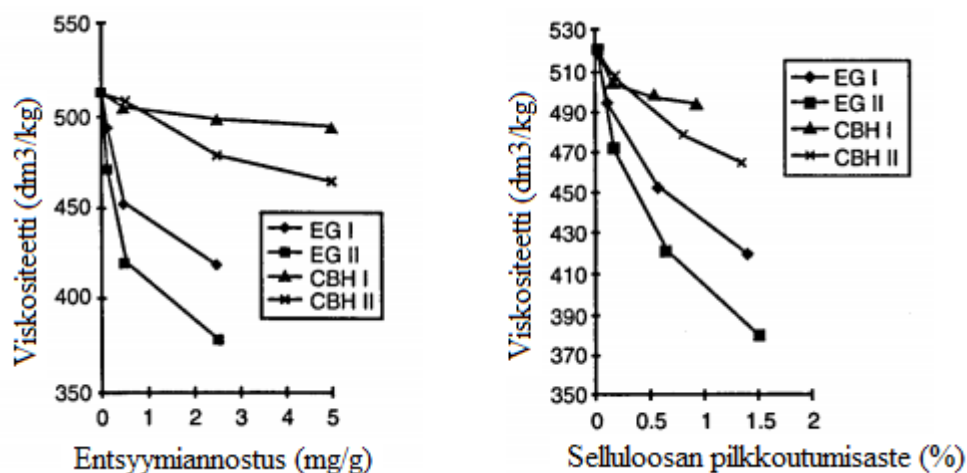
valmistaa monia erilaisia tuotteita. Kuitujen turpoaminen vaikuttaa kuitujen sisäiseen fibrilloitumiseen, jossa sisäisen soluseinämän sidokset rikkoutuvat ja soluseinämän huokoisuus kasvaa. Liukoisuutta voidaan parantaa poistamalla selluloosakuidun ulkoiset soluseinämät. Kuituseinien ulommaiset kerrokset voidaan erotella hydromekaanisella kuorinnalla, joka perustuu siihen, että sidokset kerrosten pinnoilla ovat verrattain heikkoja. Menetelmän etuna on kemikaalisesti muuttumattomien fraktioiden erottaminen kuidun seinämästä. Menetelmä ei sellaisenaan korvaa mekaanista ja entsyymäistä käsittelyä, sillä sen avulla ei voida avata kuitujen rakennetta entsyymien tehokasta toimintaa varten. (Grönqvist et al. 2015)

Selluloosan saattaminen liukoiseen muotoon voidaan toteuttaa käyttäen esimerkiksi *Aspergillus niger* IBT-tyypistä saatujen sellulaasientsyymien avulla. Patentin FI 107335 B (1998) mukaan tämän tyyppisen sellulaasin CMC-aktiivisuus (karboksimeetyliselluloosa) on 1,41 U/ml, FPA-aktiivisuus on 0,07 U/ml ja  $\beta$ -glukosidaasiaktiivisuus on 1,48 U/ml. Entsyymikäsittelyn avulla saadaan laskettua selluloosan vetysidoksiin varastoitunutta energiaa, joka mahdollistaa molekyylien välisten vetysidosten rikkoutumisen. Vetysidosten rikkoutuminen johtaa kuidun turpoamiseen ja lopulta liukenemiseen esimerkiksi alkalimetallihydroksideja sisältävän vesiliuoksen vaikutuksesta. Liuoksen avulla entsyymikäsittelyssä syntyneet heikot vetysidokset rikkoutuvat, kun liuos tunkeutuu selluloosan makromolekyylien väliin. Menetelmällä voidaan valmistaa selluloosaliuos yksinkertaisella prosessilla, myrkyttömässä ja ei-räjähdysherkässä epäorgaanisessa liuoksessa. Menetelmän avulla selluloosakuituja voidaan valmistaa yksinkertaisella, ekologisella ja taloudellisella tekniikalla. Menetelmässä ei tarvita myrkyllisiä tai kalliita liuottimia. Menetelmän avulla saatu liukoinen selluloosa voidaan liuottaa alkalimetallihydroksideja (kuten NaOH) sisältäviin vesiliuoksiin, ilman erityistä prosessia pysyvän selluloosaliuoksen tuottamiseksi. Lisäksi kehruprosessi voidaan toteuttaa käyttäen vain happokylpyä, eikä sen regeneraatiosta saada kuin käytetyn hapon natriumsuolaa, joten myrkyllisiä sivutuotteita ei synny. (FI 107335 B. 1998)

Nousiainen et al. (1998) tutkimuksessa määritettiin selluloosan liukenemisastetta *Aspergillus niger* IBT-tyypistä saaduilla sellulaaseilla. Liukenemisasteen selvittämiseksi tutkimuksessa määritettiin seoksen viskositeetti ja kehruominaisuudet, joiden tulokset

muutettiin asteikolle 1-5, jossa arvo 5 viittaa selluloosaliuoksen optimaalisiin arvoihin. Tutkimuksessa käsiteltiin Fibrenier-tyyppisestä selluloosamassasta saatua liukoista selluloosaa sellulaasientsyymillä, joka liuotettiin 9-massa %:en NaOH-liuokseen. Selluloosan täydellinen liukeneminen, jonka liukenemisaste oli siten 5, saavutettiin tunnin kuluessa ja tuloksena saatiin viskoottista liuosta. Tämän jälkeen selluloosaliuos kehrättiin ekstruusiomenetelmällä koagulointi- ja neutralointikylypyn sekä saadut selluloosakuidut pestiin vedellä neutraalin pH-arvon saavuttamiseksi. Tuloksena saatiin yksifilamenttisia selluloosakuituja, joiden koko oli 169 dtex, lujuus oli 0,04 cN/tex ja venymä 2,80 %. (Nousiainen et al. 1998) Kuidun lujuus ja venymä kertovat kuidun kestävydestä, sen altistuessa esimerkiksi vetämisellä. Viskoosikuidun laadun kannalta on tärkeää saavuttaa mahdollisimman korkea lujuus, tosin pienet lujuudet ovat ominaisia viskoosille. Perinteisillä menetelmillä valmistetun viskoosin lujuus vaihtelee välillä 4-8 cN/tex (Javed et al. 2014).

Rahkamo et al. (1996) tutkimuksessa entsyymeinä käytettiin *Trichoderma reesei*-suvun sienistä saatuja sellulaaseja (endoglukanaasi I ja II sekä sellobiohydraaseja I ja II). Entsyymien vaikutukset selluloosan ja viskoosiliuoksen ominaisuuksiin on esitetty kuvassa 8.

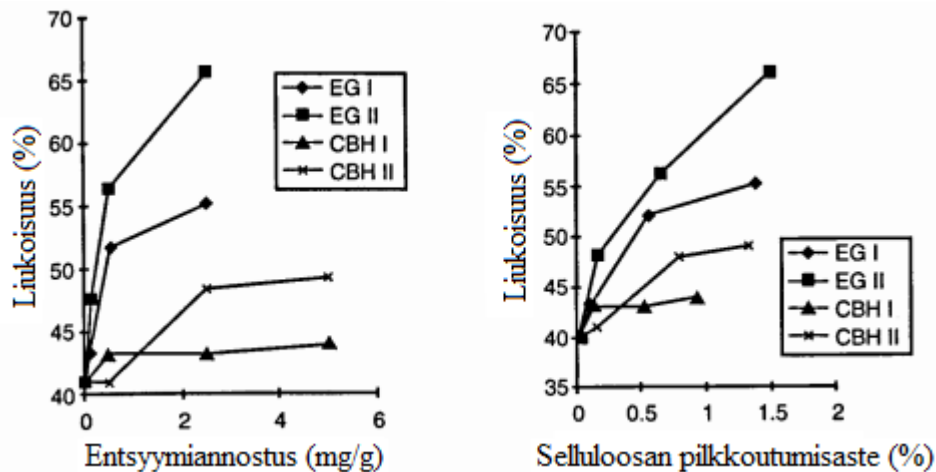


Kuva 8. Viskositeetti entsyymien määrän ja selluloosan pilkkoutumisen funktiona (Rahkamo et al. 1996).



Kuten kuvasta 8 voidaan havaita, endoglukanaasit alentavat voimakkaammin seoksen viskositeettia kuin sellobiohydraasit. Toisaalta endoglukanaaseista EG II annostuksen kasvattaminen vaikuttaa voimakkaammin viskositeettiin kuin EG I, kun taas sellobiohydraaseista CBH II alentaa seoksen viskositeettia enemmän kuin CBH I. Samalla selluloosan pilkkoutumisasteen muutoksien merkitys seoksen viskositeetin kannalta käyttäytyy suhteellisen samoin eri sellobiohydraaseilla. Selluloosan pilkkoutuminen kasvaa viskositeetin alentuessa ja näin ollen saavutetaan haluttu liukoisuus. Käytettäessä endoglukanaaseja selluloosan pilkkoutuminen on suurempaa. Endoglukanaasien tehokkaampi pilkkominen perustuu niiden toimintatapaan. Endoglukanaasit pilkkovat satunnaisesti selluloosaketjujen sidoksia, kun taas sellobiohydraasit pilkkovat sellobiooseja selluloosaketjujen päistä.

Rahkamo et al. (1996) tutkimuksessa selvitettiin myös entsyymattisen käsittelyn vaikutusta selluloosan liukoisuuteen. Entsyymien vaikutukset selluloosan liukoisuuden ja pilkkoutumisen ominaisuuksiin on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Selluloosan liukoisuus entsyymien määrän ja selluloosan pilkkoutumisen funktiona (Rahkamo et al. 1996).

Kuten kuvasta 9 voidaan havaita, endoglukanaasit kasvattavat selluloosan liukoisuutta enemmän kuin sellobiohydraasit. Endoglukanaaseista EG II annostuksen kasvattaminen vaikuttaa voimakkaammin selluloosan liukoisuuteen kuin EG I, liukoisuus kasvaa EG II käytöllä 40 %:sta 67 %:iin. Sellobiohydraaseista CBH II kasvattaa hieman

enemmän selluloosan liukoisuutta kuin CBH I. Selluloosan pilkkoutumisasteen muutoksien merkitys selluloosan liukoisuuden kannalta käyttäytyy eri sellobiohydraaseilla suhteellisen samalla tavalla. Endoglukanaasien välillä voidaan havaita, että samalla hydrolyysin asteella EG II kasvattaa tehokkaammin selluloosan liukoisuutta. Selluloosan liukoisuus luonnollisesti kasvaa selluloosan pilkkoutumisen kasvaessa. Sellobiohydraasien käytössä havaitaan, että tietyn liukoisuusasteen saavutettua, liukoisuutta ei voi enää kasvattaa nostamalla entsyymien määrää.

Grönqvistin et al. (2014) tutkimuksessa käsiteltiin selluloosan liukoisuutta NaOH/Zn-liuokseen. Selluloosaa käsiteltiin endoglukanaasilla, ekstruuderissa halutun rajaviskositeetin saavuttamiseksi. Rajaviskositeetti kuvaa ominaisviskositeetin suhteellista muutosta kiintoaineen lisäyksen funktiona ja se kertoo makromolekyylien muodon, joustavuuden sekä moolimassan. Rajaviskositeetin yksikkönä käytetään tilavuutta liuottimessa olevaa kiintoaineen pitoisuutta kohti (ml/g kiintoainetta). (Sala 2016) Tavoiteltu rajaviskositeetti (~250 ml/g) saavutettiin 0,25 mg/g entsyymiannoksella ja toisen kierroksen jälkeen viskositeetti oli saavuttanut arvon 220 ml/g sekä kuidut olivat fibrilloituneet ja pilkkoutuneet tehokkaasti. (Grönqvist et al. 2014)

## 6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Maailman väestönkasvu on merkittävin yksittäinen syy tekstiilikuitujen tarpeen kasvuun. Öljypohjaisten polyesterien ja puuvillan tuotantomahdollisuudet kapenevat kaiken aikaa. Puuvillan tuotanto vaatii erittäin paljon vettä ja maa-alaa, jonka voisi käyttää ruoan tuotantoon. Selluloosasta valmistettujen tekstiilikuitujen, kuten viskoosin, tarve siis kasvaa. Tästä syystä selluloosan uudelleenkäyttö regeneroitujen selluloosakuitujen valmistuksessa herättää aiempaa enemmän kiinnostusta. Perinteisessä viskoosin valmistuksessa selluloosan regenerointiin tarvitaan myrkyllistä rikkihiiltä, jonka käytöstä aiheutuvat ongelmat ovat niin taloudellisia kuin ympäristöä kuormittavia.

Perinteisen viskoosin valmistusprosessin vaiheet ovat merserointi, esikypsytytys, rikitys, jälkikypsytytys ja kehruu. Merseroinnissa selluloosa liuotetaan lipeäliuokseen. Merseroinnissa seurauksena syntynyt alkaliselluloosa on helppopääsyisempi myöhemmissä prosessivaiheissa käytettäville kemikaaleille. Esikypsytyksessä selluloosan polymeroitumisastetta lasketaan. Rikityksessä alkaliselluloosa reagoi rikkihiilen kanssa selluloosaksantaatiksi. Rikitysreaktion jälkeen selluloosaksantaattiin lisätään sekoituksen aikana vettä ja natriumhydroksidia, jolloin selluloosa liukenee ja muodostuu viskoosia. Jälkikypsytyksessä osa selluloosaksantaatin ksantaattiryhmistä lohkeaa pois, jolloin selluloosan substituutioaste laskee. Tuloksena saadaan viskoosille haluttu kehräytyvyys. Kehruussa viskoosikuidut kehrätään puristamalla viskoosiliuos pienireikäisten suulakkeiden läpi kehruhauteeseen. Viskoosiliuoksen reagoidessa kehruhauteeseen vapautuu rikkihiili- ja rikkivetykaasuja. Rikkihiilen talteenotto voidaan toteuttaa jäähdyttimien avulla, kaasun absorptiolla sekä adsorboimalla rikkihiili aktiivihiileen.

Entsyyattisen käsittelyn suurin etu on, että myrkyllisen rikkihiilen käytöstä voidaan luopua viskoosin valmistuksessa. Lisäksi menetelmissä käytettävät entsyymit ovat taloudellisesti kannattavia, eikä niissä tarvita myrkyllisiä tai kalliita liuottimia. Työssä käsitellyissä menetelmissä selluloosakuituja voidaan valmistaa yksinkertaisilla, ekologisilla ja taloudellisilla tekniikoilla. Lisäksi kehruprosessissa selluloosan regeneraation myrkyllisten sivutuotteiden synty voidaan välttää. Entsyyattisella

käsittelyllä saavutetaan selluloosalle korkea liukoisuusaste, pilkkoutuminen ja aktiivisuus käsittelyn keston ollessa lyhyt. Selluloosan viskositeettia saadaan laskettua entsyymaattisen käsittelyn avulla. Tutkimustuloksista voidaan havaita, että endoglukanaasien käyttö johtaa haluttuihin tuloksiin sellobiohydraaseja tehokkaammin. Entsyymaattisen käsittelyn haittapuolena on tarve selluloosan esikäsittelylle, joka tarvitsee pitkän vaikutusajan. Lisäksi entsyymaattisesti käsitellystä selluloosasta saadut selluloosakuidut ovat lujuudeltaan heikompia kuin perinteisellä menetelmällä valmistetut kuidut. Lukuisista tutkimuksista huolimatta vielä ei ole käytettävissä regenerointi-menetelmää, joka olisi samaan aikaan taloudellisesti kannattava, täyttäisi ympäristöllisen kestävyys ehdot sekä toteuttaisi kaupalliselle tuotteelle asetetut tarkat laatuvaatimukset.

## 7 LÄHDELUETTELO

Binod, P., Janu, K.U., Sindhu, R. & Pandey, A., 2011. Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production. *Biofuels*, s. 229-250. Saatavissa: <https://www.researchgate.net/publication/227414108>.

Doshi, R. & Shelke, V., 2001. Enzymes in textile industry – An environment-friendly approach [verkkodokumentti]. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 26, s. 202-205. Saatavissa: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/24929/1/IJFTR%2026\(1-2\)%20202-205.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/24929/1/IJFTR%2026(1-2)%20202-205.pdf).

Engström, A.C., Ek, M. & Henriksson, G., 2006. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase [verkkodokumentti]. *Biomacromolecules*, 7 (6), s. 2027-2031. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1021/bm0509725>.

European Man-made Fibres Association. Viscose [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.cirfs.org/manmadefibres/fibrerange/Viscose.aspx>. [viitattu 3.2.2017].

FI 107335 B. 1998. Menetelmä alkaliliukoisen selluloosan valmistamiseksi ja menetelmä kuitujen, kalvojen ja muiden tuotteiden valmistamiseksi liukoisesta selluloosasta. Tampereen Teknillinen Korkeakoulu, Tampere, Suomi. (Nousiainen, P.) FI 980008, 02.01.1998. Julk. 02.01.1998. 23 s. Saatavissa: [https://fi.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20010713&DB=&locale=fi\\_FI&CC=FI&NR=107335B&KC=B&ND=5](https://fi.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?FT=D&date=20010713&DB=&locale=fi_FI&CC=FI&NR=107335B&KC=B&ND=5).

Gehmayr, V., Schild, G. & Sixta, H., 2011. A precise study on the feasibility of enzyme treatments of a kraft pulp for viscose application [verkkodokumentti]. *Cellulose*, 18, s. 479-491. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-010-9483-x>.

Gupta, R., Harris, L. & Tulis, D., 1992. Carbon Disulfide Emission Control Options [verkkodokumentti]. EPA-450/3-91-023. The United States: U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Saatavissa: <https://nepis.epa.gov> [viitattu 6.1.2017]. 51 s.

Grönqvist, S., Kamppuri, T., Maloney, T., Vehviläinen, M., Liitiä, T. & Suurnäkki, A., 2014. Enhanced pre-treatment of cellulose pulp prior to dissolution into NaOH/ZnO [verkkodokumentti]. *Cellulose*, 22 (6), s. 3981-3990. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-015-0742-8>.

Grönqvist, S., Treimanis, A., Kamppuri, T., Maloney, T., Skute, M., Grinfelds, U., Vehviläinen, M. & Suurnäkki, A., 2015. The effect of the outermost fibre layers on solubility of dissolving grade pulp [verkkodokumentti]. *Cellulose*, 22 (6), s. 3955-3965. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-015-0709-9>.

Hase, A., Koppinen, S., Riistama, K. & Vuori, M., 1998. Suomen kemianteollisuus. Tampere: Tammer-Paino Oy, 256 s. ISBN 952-9597-45-2.

Hellner, G., 2011. Application of lipolytic enzymes of microbial origin as biocatalysts. [verkkodokumentti]. Hungary: Corvinus University of Budapest. 11 s. Saatavissa: [http://phd.lib.uni-corvinus.hu/568/1/Hellner\\_Gabriella.pdf](http://phd.lib.uni-corvinus.hu/568/1/Hellner_Gabriella.pdf).

Javed, M.U., Iqbal, S., Ahmad, Z. & Naem, S., 2014. Viscose fiber strength and degree of polymerization [verkkodokumentti]. Department of textile technology, Technical University of Liberec. Saatavissa: <https://www.researchgate.net/publication/268629417>.

Koivuniemi, P., 2013. Aviron hakeutui konkurssiin [verkkodokumentti]. Yle Talous. Saatavissa: <http://yle.fi/uutiset/3-6525758> [viitattu 9.3.2017].

Kranthi, K.R., Venugopalan, M.V., Sabesh, M. & Yadav M.S., 2011. Vision 2030. Central Institute for Cotton Research [verkkodokumentti]. Indian Council of Agricultural Research. CICR. 56 s. Saatavissa: [http://www.cicr.org.in/pdf/CICR\\_VISION\\_2030.pdf](http://www.cicr.org.in/pdf/CICR_VISION_2030.pdf).

Rahkamo, L., Siika-Aho, M., Vehviläinen, M., Dolk, M., Viikari, L., Nousiainen, P. & Buchert, J., 1996. Modification of hardwood dissolving pulp with purified *Trichoderma reesei* cellulases. *Cellulose*, 3, s.153-163. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02228798>.

RISE, 2015. Roadmap 2015 to 2025. Textile materials from cellulose [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.innventia.com/en/About-us/News1/Roadmaps-toward-the-future-bioeconomy/> [viitattu 26.3.2017].

Sala, R.L., 2016. Virtaustekniikka. Saatavissa: <http://docplayer.fi/17468463-1-virtaustekniikka.html> [viitattu 16.4.2017].

Shukla, P., 2016. Frontier Discoveries and Innovations in Interdisciplinary Microbiology [verkkodokumentti]. India: Springer India, 213 s. ISBN 978-81-322-2610-9. Saatavissa: [https://books.google.fi/books?id=q\\_nuCgAAQBAJ&pg](https://books.google.fi/books?id=q_nuCgAAQBAJ&pg).

Stora Enso, 2017. Muotia kotimaisesta puukuidusta [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://www.storaensometsa.fi/muotia-liukosellusta/> [viitattu 9.3.2017].

Strunk, P., 2012. Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers [verkkodokumentti]. Umeå: Umeå University, 52 s. ISBN 978-91-7459-406-5. Saatavissa: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:514909/ATTACHMENT01.pdf>.

Woodings, C., 2001. Regenerated cellulose fibres [verkkodokumentti]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 331 s. ISBN 1-85573-459-1. Saatavissa: <https://books.google.fi/books?hl=fi&lr=&id=Z7gBUxiv5yYC>.

Youxin, L., Dezheng, Q., 1985. Cost-benefit analysis of the recovery of carbon disulfide in the manufacturing of viscose rayon [verkkodokumentti]. Scand J Work Environ Health, 11 (4), s. 60-63. Saatavissa: [http://www.sjweh.fi/show\\_abstract.php?abstract\\_id=2264](http://www.sjweh.fi/show_abstract.php?abstract_id=2264).

Österberg, L., Håkansson, H. & Germgård U., 2012. Some aspects of the reactivity of pulp intended for high-viscosity viscose [verkkodokumentti]. BioResources, 7 (1), s.743-755. Saatavissa: [https://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes\\_07/BioRes\\_07\\_1\\_0743\\_Ostberg\\_HG\\_Aspects\\_Reactivity\\_Pulp\\_Viscose\\_Gamma\\_No\\_2172.pdf](https://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_07/BioRes_07_1_0743_Ostberg_HG_Aspects_Reactivity_Pulp_Viscose_Gamma_No_2172.pdf).