



# **Ultraäänen hyödyntäminen biomassan esikäsittelyssä**

Pinja Virtala

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2023

## TIIVISTELMÄ

Biomassaa saadaan runsaasti maatalousjätteenä sekä metsä- ja elintarviketeollisuuden sivuvirtoina. Ilmastokriisin laajetessa biomassa tarjoaa uusiutuvan luonteensa ansiosta ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon fossiilisille raaka-aineille. Lignoselluloosapohjaisesta biomassasta voidaankin biojalostusprosessin avulla valmistaa muun muassa bioetanolia sekä useita korkean lisäarvon tuotteita.

Biojalostusprosessin kriittisin ja kallein vaihe on esikäsitely. Lignoselluloosapohjaisen biomassan rakenne on konversion kannalta haastava. Sen kolme pääkomponenttia, selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini muodostavat polysakkaridien ja ligniinin välisen kompleksin, jonka rakennetta halutaan esikäsitelyn avulla hajottaa, mikä mahdollistaa komponenttien erottamisen. Esikäsitelyssä hyödynnetään erilaisia biologisia, fysikaalisia, kemiallisia tai fysikaalis-kemiallisia menetelmiä. Ultraääni on fysikaalinen esikäsitelymenetelmä ja sitä voidaan hyödyntää useisiin eri kemiallisiin esikäsitelymenetelmiin yhdistettynä. Ultraäänen hyödyntäminen esikäsitelyssä on myös potentiaalinen vihreän kemian menetelmä. Tässä tutkielmassa tarkasteltiin ultraäänen hyödyntämistä emäsesikäsitelyssä, laimeassa happoesikäsitelyssä sekä yhdistettynä orgaanisten ja syväeutektisten liuottimien avulla tehtävään esikäsitelyyn.

Esikäsitelyssä ultraäänen hyödyntäminen perustuu suurilta osin akustiseen kavitaatioon. Ultraäänen parametrien optimointi auttaa saavuttamaan menetelmän täyden potentiaalin. Tarkasteltujen tutkimusten perusteella merkittäviksi parametreiksi määritettiin muun muassa biomassan määrä ja partikkelikoko, ultraäänen taajuus ja teho, ultraäänikäsitelyn kesto sekä lämpötila. Tutkimusten perusteella ultraäänen avulla saatiin onnistuneesti hajotettua polysakkaridien ja ligniinin sisäisiä ja molekyylien välisiä sidoksia sekä pystyttiin vaikuttamaan biomassan pinnan rakenteeseen. Ultraäänen avulla saatiin parannettua muun muassa komponenttien erottumista sekä yksinkertaisten sokereiden saantoa esikäsitelyä seuranneen entsyymaattisen hydrolyysin jälkeen.

# Sisällysluettelo

<b>1. JOHDANTO.....</b>	<b>4</b>
<b>2. LIGNOSELLULOOSAPOHJAINEN BIOMASSA.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Selluloosa.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Hemiselluloosa .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Ligniini .....</b>	<b>7</b>
<b>3. ESIKÄSITTELY ULTRAÄÄNEN AVULLA .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 Ultraääni .....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Parametrit ja niiden vaikutus .....</b>	<b>13</b>
<b>3.3 Ultraääni yhdistettynä kemiallisiin esikäsittelymenetelmiin .....</b>	<b>15</b>
3.3.1 Ultraääni ja orgaaniset liuottimet .....	15
3.3.2 Ultraääni ja emäsesikäsittely .....	17
3.3.3 Ultraääni ja laimea happoesikäsittely .....	19
3.3.4 Ultraääni ja syväeutekitiset liuottimet .....	20
<b>4. YHTEENVETO .....</b>	<b>22</b>
<b>5. KIRJALLISUUSVIITTEET .....</b>	<b>23</b>

## 1. JOHDANTO

Biomassaa syntyy maailmanlaajuisesti pelkäästään maatalousjätteenä, esimerkiksi vehnän ja rapsin olkena sekä sokeriruokojätteenä, miljardeja tonneja vuodessa.<sup>1</sup> Tämän lisäksi biomassaa saadaan muun muassa metsä- ja elintarviketeollisuuden sivuvirtoina. Lignoselluloosapohjaista biomassaa voidaan hyödyntää muun muassa peruskemikaalien sekä biopolttoaineiden valmistuksessa. Saatavuuden ja uusiutuvan luonteensa ansiosta lignoselluloosapohjainen biomassa ja sen hyödyntäminen esimerkiksi biopolttoaineiden valmistuksessa luo ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon fossiilisille polttoaineille.

Esikäsittelyn on todettu olevan biomassan biojalostusprosessin kriittisin ja kallein vaihe. Esikäsittelyllä pyritään erilaisten biologisten, fysikaalisten, kemiallisten tai fysikaalis-kemiallisten menetelmien avulla hajottamaan lignoselluloosapohjaisen biomassan rakennetta sekä fraktioimaan, eli erottamaan, sen pääkomponentit selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Perinteisemmin biomassan esikäsittelyssä on käytetty erilaisia kemiallisia käsittelyjä muun muassa happoja tai emäksiä hyödyntämällä.

Ultraäänen hyödyntäminen esikäsittelyssä ja reaktioissa on potentiaalinen vihreän kemian menetelmä. Ultraääni on ympäristöystävällinen ja oikein hyödynnettynä sekä esikäsittelyn että talouden kannalta tehokas menetelmä; ultraäänen avulla pystytään esimerkiksi pienentämään energian kulutusta esikäsittelyssä. Biomassan biojalostusprosessin lisäksi ultraääntä voidaan hyödyntää monipuolisesti myös muun muassa orgaanisissa synteeseissä, elektrokemiassa sekä veden puhdistamisessa.<sup>2</sup>

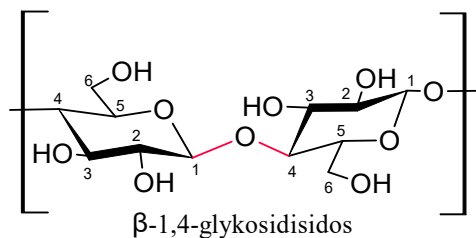
Tässä tutkielmassa tarkastellaan ultraäänen hyödyntämistä neljässä eri biomassan esikäsittelymenetelmässä. Menetelmissä tarkastellaan esikäsittelyn olosuhteita, parametrejä ja niiden tasojen vaihteluita sekä tuloksia muun muassa pääkomponenttien fraktioinnin ja delignifikaation kannalta.

## 2. LIGNOSELLULOOSAPOHJAINEN BIOMASSA

Lignoselluloosapohjainen biomassa jaetaan yleensä neljään tyyppiin; kova puu, pehmeä puu, maatalousjätteet ja heinät.<sup>1</sup> Kovaksi puuksi luokitellaan yleensä jalopuut ja lehtipuut ja pehmeäksi puuksi puolestaan havupuut. Lignoselluloosapohjainen biomassa muodostuu kolmesta pääkomponentista; selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Tyypillisesti biomassan kuivapainosta selluloosaa on 40-50 %, hemiselluloosaa 20-40 % ja ligniiniä 10-40 %.<sup>3</sup> Vaihtelevista osuuksista nähdään, että pääkomponenttien suhteelliset osuudet kasvissa ovat riippuvaisia useista tekijöistä, kuten kasvin tyyppistä, osista sekä iästä.<sup>1,4</sup> Lignoselluloosapohjainen biomassa sisältää lisäksi pieniä pitoisuuksia epäorgaanisia mineraaleja, kuten tuhkaa.<sup>4,5</sup>

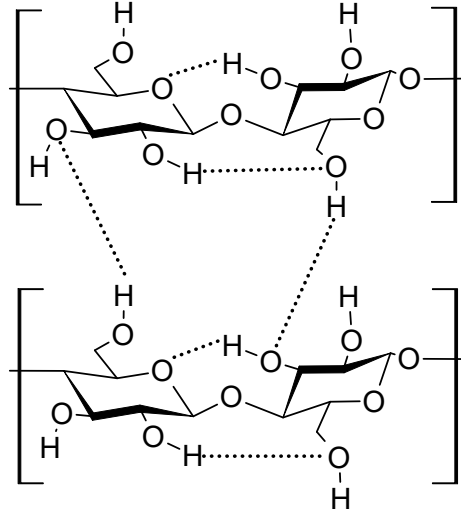
### 2.1 Selluloosa

Selluloosa (**1**) on lignoselluloosapohjaisen biomassan pääkomponentti sekä yksi maailman suurimmista biopolymeereistä.<sup>4,6</sup> Selluloosa on toisiinsa  $\beta$ -1,4-glykosididisidoksin sitoutuneista  $\beta$ -D-glukoosiyksiköistä muodostunut lineaarinen polysakkaridi.<sup>4,5</sup> Selluloosamolekyylin polymerisoitumisaste, eli molekyylin sisältämien glukoosiyksiköiden määrä, vaihtelee tutkimuksesta riippuen yleensä 100:sta 20 000:een<sup>3</sup> tai 5000:sta 10 000:een.<sup>5</sup>



**1**

Selluloosamikrofibrillit muodostuvat 20-300 toisiinsa vetysidoksin sekä van der Waalsin -voimin sitoutuneesta selluloosaketjusta.<sup>4,5</sup> Mikrofibrillit sitoutuvat toisiinsa vetysidoksin muodostaen makrofibrillejä, jotka vastaavasti toisiinsa sitoutuessaan muodostavat selluloosakuituja.<sup>5</sup> Selluloosakuidut järjestyvät luonnossa yleensä kiteiseen, eli hyvin järjestäytyneeseen muotoon. Sekä selluloosan molekyylin sisäiset että niiden väliset vetysidokset (kuva 1) sekä van der Waalsin -voimat tekevät kiteisestä muodosta vahvan.<sup>3,4</sup>

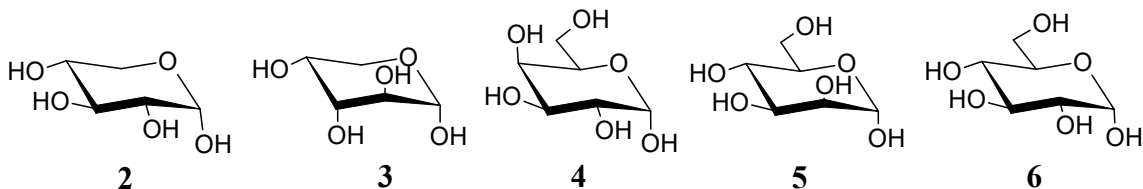


Kuva 1. Selluloosaketjujen sisäiset ja väliset vetysidokset.

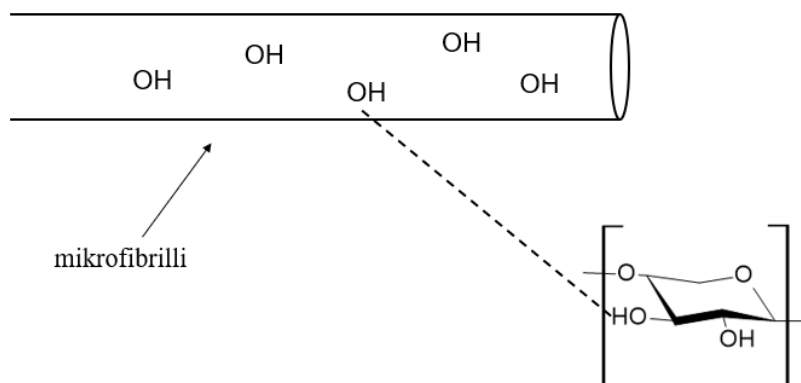
Myös amorfinen, eli vähemmän järjestäytynyt muoto on selluloosalle mahdollinen, mutta luonnossa huomattavasti vähemmän esiintyvä muoto. Kiteinen selluloosa on amorfista vaikeampi hydrolysoida, minkä vuoksi esikäsitteilyllä pyritään alentamaan selluloosan kiteisyysastetta.<sup>4,5</sup> Kiteisen rakenteensa vuoksi selluloosa on myös useimpiin liuottimiin liukenematon.<sup>5</sup>

## 2.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa on monosakkarideista, kuten ksyloosista (2), arabinoosista (3), galaktoosista (4), mannoosista (5) ja glukoosista (6), koostuva polysakkaridi. Hemiselluloosan rakenne on vaihtelevainen, monimutkainen sekä haarautunut ja on biomassatyyppin lisäksi riippuvainen myös kasvin osista.<sup>4,7</sup> Hemiselluloosan polymerisoitumisaste vaihtelee tutkimuksesta riippuen 50:stä 200:aan tai 300:aan, eli kyseessä on selluloosaa pienempi polymeeri.<sup>3,5</sup>



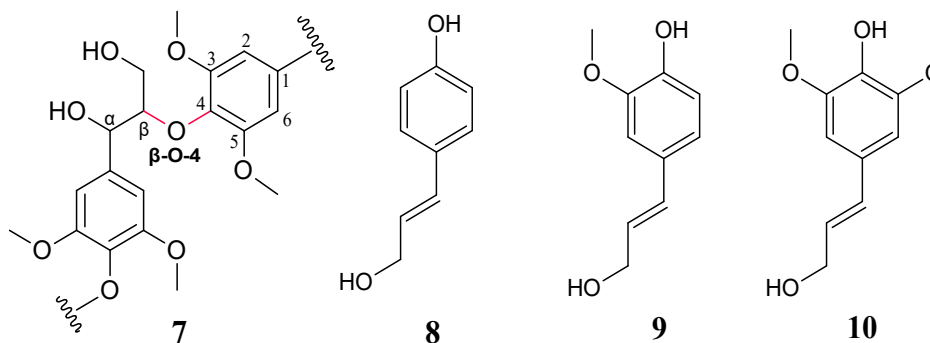
Hemiselluloosa sitoutuu selluloosan mikrofibrillien pintaan vetysidoksin (kuva 2).<sup>4</sup> Toisin kuin selluloosa, hemiselluloosa esiintyy luonnossa haarautuneen rakenteensa vuoksi vähemmän kiteisessä, amorfisessa muodossa. Hemiselluloosa on myös selluloosaa helpommin hajotettavissa hydrolyysin avulla.<sup>5</sup>



Kuva 2. Selluloosamikrofibrillin pintaan vetysidoksin sitoutunut hemiselluloosa.

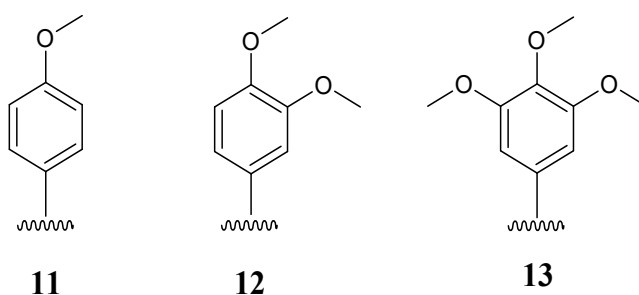
## 2.3 Ligniini

Ligniini (7) on fenyylipropanoidimolekyyleistä muodostunut amorfinen polymeeri. Sen kolme päämonomeeria (monolignolia), *p*-kumaryyli- (8), koniferyyli- (9) ja sinapyylialkoholi (10), ovat sitoutuneet toisiinsa hiili-hiili- sekä eetterisidoksin. Vallitsevin sidos ligniinissä on aryylietterisidos  $\beta$ -O-4.<sup>5,8-10</sup> Rakenteessa 7 on esimerkki siitä, miltä pieni osa ligniiniä voi näyttää.

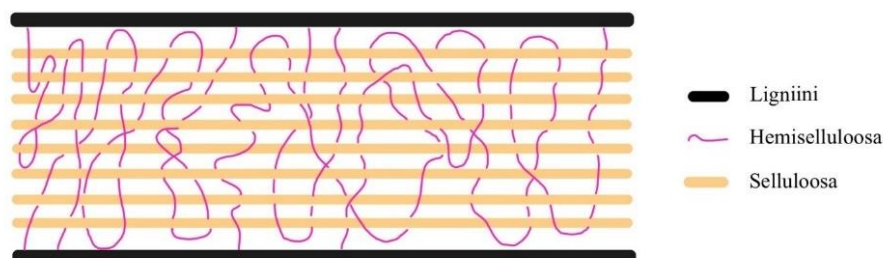


Monomeerien polymeroituminen radikaalikytkentöjen kautta saa aikaan ligniinipolymeerin kolmiulotteisen ja verkkomaisen rakenteen.<sup>4,8</sup> Koska polymeroituminen on satunnaista, on

ligniinin rakenne epäsäännöllinen ja haarautunut ja näin jokaiselle kasville ominainen.<sup>4</sup> Ligniinin rakenteessa esiintyy kolme aromaattista pääyksikköä, hydroksyyli-fenyyl- (**11**), guajasyyli- (**12**) ja syringyyliyksikkö (**13**), jotka muodostuvat vaihtelevasti *p*-kumaryyli-, koniferyyli- sekä sinapyylialkoholeista. Näiden pääyksiköiden suhteellinen osuus on riippuvainen ligniinin lähteestä; esimerkiksi puussa esiintyvä ligniini sisältää vain guajasyyli- ja syringyyliyksiköitä.<sup>8</sup> Pehmeän puun sisältämä ligniini koostuu vain guajasyyliyksiköistä, ja kovan puun ligniini sekä guajasyyli- että syringyyliyksiköistä. Ruohokasvien ligniinit puolestaan koostuvat kaikista kolmesta päämonomeerista.<sup>5,8,9</sup> Rakenteensa puolesta ligniini liukenee huonosti useimpiin liuottimiin.<sup>5</sup>



Ligniini sitoutuu kovalenttisesti, ester-, eetteri- tai glykosididoksilla hemiselluloosaan ja selluloosaan, jolloin muodostuu ligniinin ja polysakkaridien välinen kompleksi.<sup>4,5</sup> Ligniini sijaitsee lignoselluloosapohjaisessa biomassassa kuidun uloimmassa osassa ja toimii näin suojarakenteena polysakkaridien ympärillä suojaten kasvisolua mekaaniselta, kemialliselta sekä biologiselta hajoamiselta ja aiheuttaen samalla lignoselluloosapohjaiselle biomassalle sen sitkeän luonteen.<sup>4,5,11</sup> Kuvassa 3 on esitetty selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin järjestymistä kasvisolun seinämässä.



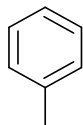
Kuva 3. Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini kasvisolun seinämässä. Muokattu lähteestä.<sup>12</sup>



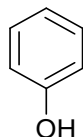
Ligniiniä syntyy sivuvirtana paperi- ja selluteollisuudessa yli 50 miljoonaa tonnia vuodessa sekä lisäksi biopolttoaineteollisuuden yhteydessä. Kuitenkin vain pieni osa muodostuvasta ligniinijätteestä hyödynnetään peruskemikaalien valmistuksessa. Sellu- ja paperiteollisuudessa lähes 98 % saadusta ligniinistä poltetaan energian tuottamiseksi.<sup>4,9,10</sup> Ligniiniä voidaan biojalostusprosessin myöhemmässä vaiheessa hyödyntää useiden aromaattisten yhdisteiden, kuten bentseenin (**14**), tolueenin (**15**) ja fenoleiden (**16**) sekä vanilliinin (**17**) ja dimetyylisulfoksidin (**18**) valmistamiseen.<sup>4,8</sup> Kasviuonekaasujen syntymisen lisäksi ligniinin polttaminen energian tuottamiseksi alentaa biojalostamoiden taloudellista kilpailukykyä.<sup>4,9,10</sup>



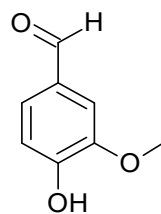
**14**



**15**



**16**



**17**

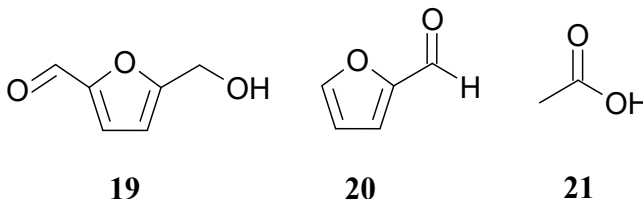


**18**

### 3. ESİKÄSITTELY ULTRAÄÄNEN AVULLA

Esikäsitteilyllä pyritään hajottamaan lignoselluloosapohjaisen biomassan rakennetta heikentämällä ja katkaisemalla selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin välisiä kovalenttisia sidoksia. Tämän avulla biomassasta voidaan erottaa selluloosa, hemiselluloosa sekä ligniini omiksi fraktioikseen, jotta saatuja fraktioita voidaan hyödyntää biojalostusprosessin myöhemmissä vaiheissa.<sup>3-5</sup> Esikäsitteilyn avulla erotetut selluloosa- ja hemiselluloosafraktiot voidaan muuntaa hydrolyysin avulla yksinkertaisiksi sokereiksi (glukoosi, ksyloosi, arabinoosi, galaktoosi ja mannoosi) ja fraktioitu ligniini voidaan konvertoida peruskemikaaleiksi.<sup>1,4,7,10,13</sup> Jotta selluloosaan päästään paremmin käsiksi ja se saadaan hydrolysoitua, tulee sen kiteisyyttä alentaa esikäsitteilyllä.<sup>3-5</sup>

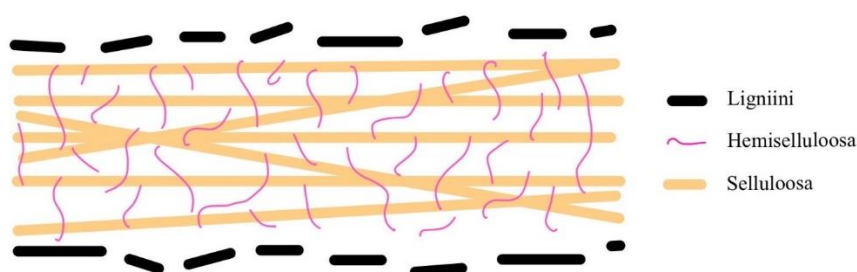
Onnistunut esikäsitteily ei aiheuta häviöitä polysakkaridien ja ligniinin fraktioissa esimerkiksi hajottamalla hemiselluloosasta peräisin olevia sokereita 5-hydroksimetyyli-5-furfuraaliksi (**19**), furfuraaliksi (**20**) ja etikkahapoksi (**21**).<sup>1,3,5,14,15</sup> Hyvä esikäsitteilymenetelmä on lisäksi kustannus- ja energiatehokas (esikäsitteilyajat, reaktiolämpötilat ja -paineet) ja käytettyjen kemikaalien tarve on vähäinen.<sup>3,5,11</sup>



Perinteisesti biomassan esikäsitteilyssä on käytetty erilaisia kemikaaleja, kuten happoja, emäksiä, orgaanisia liuottimia ja ionisia nesteitä. Tuorempana menetelmänä on hyödynnetty myös syväeutektisia liuottimia (engl. deep eutectic solvent, DES). Yleisimmin emäksenä käytetään natriumhydroksidia, jolloin käsittely voidaan toteuttaa alhaisessa lämpötilassa ja paineessa, jopa huoneenlämmössä. Menetelmän ongelmana on kuitenkin pitkät esikäsitteilyajat, jotka voivat olla jopa useita päiviä.<sup>13</sup> Orgaanisten liuottimien käyttö puolestaan perustuu ligniinin liukoisuuteen. Liuennut ligniini voidaan kerätä talteen jatko-<sup>4,16</sup> hyödyntämistä varten. Ongelmaksi muodostuu orgaanisten liuottimien korkea hinta, jonka vuoksi mahdollisimman suuri osa liuottimesta halutaan saada talteen. Talteenottamiseen kuluu paljon energiaa, jolloin menetelmän kustannukset nousevat. Näiden perinteisempien tapojen ongelmaksiksi nousee siis

useimmiten menetelmän kustannukset ja tehokkuus sekä taloudellisuutta että ympäristöä ajatellen.<sup>11</sup>

Ultraäänen hyödyntäminen yhdessä perinteisten kemiallisten menetelmien kanssa parantaa niiden tehokkuutta esimerkiksi vähentämällä tarvittavien kemikaalien määrää, lyhentämällä esikäsittelyaikaa sekä alentamalla esikäsittelylämpötilaa ja -painetta.<sup>11</sup> Ultraäänen on tutkittu vaikuttavan kasvisolun seinämän rakenteeseen heikentäen ja katkaisten polysakkaridien ja ligniinin välisiä sekä molekyylien sisäisiä sidoksia (kuva 4). Ultraäänen avulla saadaan myös kasvatettua selluloosan pinta-alaa, mikä tehostaa esikäsittelyn vaikutusta.<sup>4,11,16</sup>



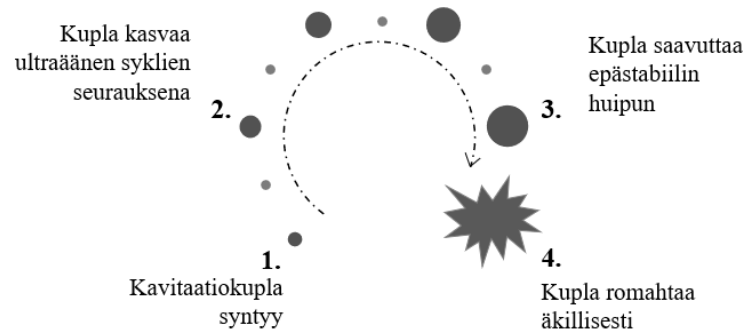
Kuva 4. Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini kasvisolun seinämässä esikäsittelyn jälkeen. Muokattu lähteestä.<sup>13</sup>

### 3.1 Ultraääni

Ultraäänit ovat akustisia aaltoja, joilla on mekaaninen luonne, ja jotka taajuudeltaan (yli 20 kHz) ylittävät ihmisen kuulokynnyksen.<sup>2,11,12</sup> Kulkeakseen ääniaallot vaativat aina väliaineen, kuten nesteen tai kiinteän aineen. Ultraäänellä on esikäsiteltävään seokseen sekä kemiallisia että fysikaalisia vaikutuksia. Kemiallisista vaikutuksista esimerkki on radikaalien, kuten  $\cdot\text{H}$  ja  $\cdot\text{OH}$ , syntyminen. Fysikaalisia vaikutuksia ovat muun muassa akustinen kavitaatio ja akustinen virtaus sekä nebulisaatio.<sup>4,11</sup>

Ultraäänen käyttö esikäsittelyssä hyödyntää pitkälti akustista kavitaatiota. Ääniaallolla on nesteessä kulkiessaan puristumis- ja harventumisjaksoja. Puristumisjakson aikana nesteen paine kasvaa ja harventumisjakson aikana alenee. Jos harventumisjakson aikana energia on tarpeeksi suuri, rikkoutuvat nestemolekyylien väliset sidokset ja näin erkaantuvien molekyylien väliin muodostuu kolo. Syntynyt kolo täyttyy nestehöyryllä ja kaasulla, jolloin muodostuu akustinen kavitaatiokupla. Seuraavan puristumisjakson aikana kavitaatiokupla pienenee, mutta ei romahda

kokonaan sen sisältämän nestehöyryn vuoksi. Uuden harventumisjakson aikana kavitaatiokupla kasvaa lisää ja lopulta useiden peräkkäisten harventumis-puristumissyklien jälkeen saavuttaa suurimman mahdollisen kokonsa, eli epästabiilin tilan, jonka seurauksena kavitaatiokupla romahtaa äkillisesti (kuva 5).<sup>2,11,12</sup> Kavitaatiokuplien syntyolosuhteista riippuen kavitaatio voi olla stabiilimpi tai epästabiilimpi, jolloin kavitaatiokuplien eliniät vaihtelevat.<sup>11</sup>



Kuva 5. Kavitaation etenemisen vaiheet. Muokattu lähteestä.<sup>2</sup>

Kuplien romahtaminen aiheuttaa nestemäisessä väliaineessa erilaisia fysikaalisia ja kemiallisia ilmiöitä. Fysikaalinen ilmiö on esimerkiksi mikrosuihkut, joita syntyy, kun kavitaatiokuplat romahtavat epäsymmetrisesti kiinteällä pinnalla tai sen lähellä. Mikrosuihkut suuntautuvat pintaa kohti ja niiden nopeus voi saavuttaa jopa 200 m/s. Mikrosuihkut muun muassa pienentävät kiinteän aineen partikkelikokoa.<sup>2,15</sup> Muita fysikaalisia ilmiöitä ovat myös shokkiaallot, mikrovirtaus ja turbulenssi.<sup>4,11,16</sup> Nämä ilmiöt vaikuttavat esimerkiksi nesteiden siirtymiseen ja partikkelien liukenemiseen.<sup>11,15</sup> Kuplien romahtaminen on eksoterminen ja lähes adiabaattinen prosessi.<sup>11,12</sup> Romahtamisen seurauksena paine ja lämpötila nousevat paikallisesti (hot spotit). Lämpötila voi hetkellisesti nousta jopa 15000 K:iin ja paine 1000-5000 atm:een tutkimuksesta riippuen.<sup>11,12,16</sup>

Reaktioissa käytetään yleensä taajuuksia väliltä 20 kHz-1 MHz, biomassan esikäsittelyssä yleensä taajuuksia väliltä 16-100 kHz.<sup>1,16</sup> Korkeampia taajuuksia käytetään puolestaan lääketieteessä ja diagnostiikassa.<sup>1,2</sup> Diagnostiikassa käytettävä ultraääni (taajuus yli 5 MHz) ei matalampien taajuuksien tavoin ole tarpeeksi tehokasta aiheuttaakseen kavitaatiota.<sup>2</sup>

Erilaisilla ultraäänilaitteilla on erilaiset ominaisuudet ja tehokkuudet. Esikäsittelyssä käytettävä laite on valittava haluttujen ominaisuuksien perusteella. Ultraäänilaitteet koostuvat yleensä

ultraäänitaajuusgeneraattorista ja muuntajasta. Generaattori muuntaa vaihtovirran amplitudin ja taajuuden ultraäänitaajuudeksi, jonka muuntaja muuntaa mekaaniseksi paineaalloiksi. Ultraääniaaltoja kohdistetaan esikäsiteltävään seokseen yleensä joko ultraäänisauvalla tai -hauteella. Ultraäänisauva upotetaan suoraan reaktioseokseen ja ultraääniaallot saadaan näin suoraan tuotua seokseen.<sup>12</sup> Reaktioseokseen voidaan myös upottaa useampi ultraäänisauva, jolloin pystytään luomaan virtaussilmukka. Ultraäänisauvalla saadaan tuotettua voimakkaampaa kavitaatiota kuin ultraäänihauteella.<sup>16</sup> Tämän vuoksi ultraäänihauteita käytetään usein puhdistamiseen.<sup>12,17</sup> Ultraäänien parametrien vaikutusten tunteminen auttaa hyödyntämään ultraääntä tehokkaasti.<sup>18</sup> Tällaisia parametrejä ovat muun muassa biomassan määrä, partikkelikoko, taajuus, teho, amplitudi, aika ja liuotin.

### **3.2 Parametrit ja niiden vaikutus**

Matalilla taajuuksilla (alle 100 kHz) hallitsevia ovat fysikaaliset ilmiöt. Kun taajuus on matala, on ultraäänien aallonpituus pidempi, jolloin kavitaatiokuplat kasvavat hitaammin ja sitten romahtavat äkillisemmin.<sup>12,18</sup> Matalilla taajuuksilla muun muassa massansiirto on tehokkaampaa.<sup>12</sup> Keskisuurilla taajuuksilla (200-500 kHz) hallitsevia ovat puolestaan kemialliset ilmiöt. Kavitaatiokuplia syntyy enemmän, mutta ne eivät romahda yhtä aggressiivisesti kuin matalammilla taajuuksilla. Kavitaatiokuplien lisäksi nesteeseen syntyy myös enemmän radikaaleja.<sup>12,17,18</sup> Taajuuden ollessa yli 5 MHz ultraäänien teho ei riitä tuottamaan kavitaatiota, sillä taajuuden kasvaessa ultraäänien aallonpituus pienenee, jolloin harventumisjakso on liian lyhyt kavitaatiokuplien syntymiseksi. Tällöin kavitaatiosta aiheutuvia kemiallisia tai fysikaalisia vaikutuksia ei tapahdu tai ne ovat vähäisiä, ja hallitsevana ilmiönä on akustinen virtaus.<sup>2,12,17</sup>

Ultraäänien teho vaikuttaa kavitaation voimakkuuteen. Tehon kasvattaminen lisää kavitaatiota ja voimistaa sitä. Tehon kasvattaminen kasvattaa myös ultraäänien amplitudia.<sup>12,16</sup> Optimaalisen tehon löytäminen on tärkeää, jotta ultraäänien hyödyntäminen on taloudellista. Huomattava on, että suurella teholla ei aina saavuteta parempia vaikutuksia. Liian suuri teho voi esimerkiksi vaurioittaa ultraäänimuuntajaa ja lisätä sivutuotteiden muodostumista.<sup>16</sup> Liuokset, joilla on suuri viskositeetti, vaativat korkeamman tehon kuin matalan viskositeetin liuokset. Tämän vuoksi myös käytettävällä liuottimella on merkitystä. Liuotin vaikuttaa myös liuoksen

pintajännitykseen. Liuoksen fysikaalisilla ominaisuuksilla on merkitystä ultraäänen vaikutuksiin liuoksessa, muun muassa kavitaatioon.<sup>12,16</sup>

Esikäsiteltävän biomassan määrällä on suora vaikutus ultraäänen vaimenemiseen seoksessa. Tutkimuksissa käytetty biomassa on kirjallisuudessa tyypillisesti jauhettu alle 1 mm:n kokoisiksi partikkeleiksi. Jotta esikäsitteystä saadaan tehokas myös teollisuuden mittakaavassa, tulee myös partikkelikoko optimoida. Tällöin voidaan välttyä tarpeettomalta energian käytöltä, joka kuluu partikkelikoon pienentämiseen.<sup>18</sup>

Esikäsiteltäessä ultraäänen avulla systeemin lämpötilaa tulee kontrolloida. Lämpötilan ja samalla paineen kasvaessa kavitaatiokuplat eivät romahda yhtä aggressiivisesti.<sup>12</sup> Lämpötilan kontrollointiin voidaan käyttää esimerkiksi vesihaudetta.<sup>14</sup> Esikäsitteilyaika on myös huomioitava muuttuja. Tutkimusten perusteella optimaalisen ajan jälkeen ultraäänikäsitteilyn pidentäminen ei enää esimerkiksi tehosta ligniinin erottamista.<sup>16,18</sup>

Bussemaker työryhmineen tutki biomassan määrän (0,02; 0,05; 0,07 g/ml), partikkelikoon (0-0,5; 0,5-1 ja 1-2 mm), ultraäänen taajuuden (0, 40, 376 ja 995 kHz) ja sekoituksen (kyllä/ei) vaikutusta vehnän oljen esikäsitteilyssä. Tutkittavia vasteita olivat polysakkaridien ja ligniinin fraktiointi, polysakkaridien liukoisuus sekä delignifikaatio. Tutkimuksessa käytettiin kahta eri ultraäänireaktoria, joilla saatiin eri taajuudet ja eri tehot (92±1, 76±4 ja 72±7 W/l). Ultraäänikäsitteilyn kestoksi vehnän oljelle valittiin aiempien tutkimusten ja kirjallisuuden perusteella 25 minuuttia, joka pidettiin vakiona.<sup>18</sup>

Fraktiointi parani sekä 995 kHz:n että 40 kHz:n taajuuksilla. Korkeampien taajuuksien todettiin olleen tehokkaampia polysakkaridien liukoisuuden kannalta, sillä tällöin syntyi enemmän radikaaleja, joiden ansiosta polysakkaridien ja ligniinin välisiä kovalenttisiä sidoksia saatiin katkaistua. Liukoisuus parani kontrollinäytteeseen nähden 9,1 % 995 kHz:n taajuudella. Matalampien taajuuksien todettiin olleen tehokkaampia delignifikaation kannalta. Tällöin kavitaatiota tapahtui enemmän, minkä seurauksena biomassan pinnalla havaittiin pyyhkäiselektronimikroskoopilla (engl. scanning electron microscopy, SEM) halkeilua. Pintaan oli syntynyt halkaisijaltaan n. 200 µm:n kokoisia rakoja. Rakoja havaittiin kuitenkin vain 0,5-1 mm:n kokoisille partikkeleille. Raot olivat myös vaikeammin havaittavissa 376 kHz:n taajuudella verrattuna muihin käytettyihin taajuuksiin. Delignifikaatio parani 40 kHz:n taajuudella 7,2 % verrattuna 376 ja 995 kHz:n taajuuksiin.<sup>18</sup>

Alle 0,5 mm:n partikkelikoosta ei todettu olevan hyötyä polysakkaridien ja ligniinin fraktioihin tai delignifikaatioon. Pieni partikkelikoko kuitenkin edesauttoi polysakkaridien liukenemistä. Mikäli esikäsitelyssä halutaan hyödyntää ultraäänen fysikaalisia vaikutuksia, on suuremman partikkelikoon käyttäminen perusteltua, sillä kavitaatiolla todettiin olevan merkittävämpi vaikutus suurempaan partikkelikokoon.

Kaikkien tutkittavien vasteiden kannalta biomassan optimaalisen määrän todettiin olevan 0,05 g/ml. Tällöin ultraäänikäsitelyllä saatiin vastaavat tulokset kuin pienemmällä määrällä, eli prosessista saadaan taloudellisempi käyttämällä suurempaa (0,05 g/ml) määrää.<sup>18</sup>

Delignifikaation, eli ligniinin erotuksen kannalta optimaaliseksi arvoiksi saatiin taajuudelle 40 kHz, biomassan määrälle 0,05 g/ml ja partikkelikoolle 0,5-1 mm sekoituksen kanssa. Sekoituksella pystyttiin estämään ligniinin uudelleenpolymeroitumista, joka on haitallista ligniinifraktion jatkohyödyntämistä ajatellen. Selluloosan ja hemiselluloosan liukoisuuden kannalta tehokkaammaksi osoittautuivat korkeammat taajuudet (995 kHz), pienempi partikkelikoko (<0,5 mm) ja kiinteä-nestesuhde 0,05 g/ml ilman sekoitusta.<sup>18</sup>

### **3.3 Ultraääni yhdistettynä kemiallisiin esikäsitelymenetelmiin**

#### **3.3.1 Ultraääni ja orgaaniset liuottimet**

Brahimin ja työryhmän tutkimuksessa tutkittiin ultraäänen ja orgaanisten liuottimien yhdistämistä rapsin oljen delignifikaatioissa. Tutkimuksen tavoitteena oli fysikaalisen ja kemiallisen esikäsitelyn yhdistämisellä vaikuttaa rapsin oljen rakenteeseen ja tutkia menetelmien yhteisvaikutusta ligniinin ja polysakkaridien fraktioihin. Lisäksi tarkasteltiin yksinkertaisten sokereiden saantoa. Esikäsitely toteutettiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa suoritettiin ultraäänikäsitely, jonka jälkeen toisessa vaiheessa kemiallinen esikäsitely orgaanisilla liuottimilla.<sup>19</sup>

Fysikaalista esikäsitelyä varten rapsin oljesta (6 g) ja vedestä (60 °C tai 80 °C) tehtiin seos, jonka neste-kiinteäsuhde oli 30. Tämän jälkeen seokseen kohdennettiin ultraääntä (400 W, 12 kHz). Organosolv-erotusta varten 6 g ultraäänikäsiteltyä rapsin olkea ja 65 % etanoli-vesiliuosta lisättiin reaktoriin. Katalyyttinä käytettiin rikkihappoa, jonka pitoisuus liuoksessa oli 1 %. Kemiallinen esikäsitely toteutettiin sekä miedoilla että rankoilla olosuhteilla, joissa muuttujina

olivat lämpötila (160/200 °C) ja esikäsitelyaika (40/80 min). Erotettu kiinteä fraktio pestiin 65 % etanoli-vesiseoksella ja kuivattiin. Nesteestä saostettiin ja erotettiin ligniini karakterisointia varten.<sup>19</sup>

Kiinteä fraktio analysoitiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Ligniinin karakterisointiin käytettiin ydinmagneettisesta resonanssispektroskopiaa (engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR), jonka lisäksi suoritettiin termogravimetrinen analyysi. Karakterisoinnin jälkeen kiinteälle fraktiolle suoritettiin entsyymaattinen hydrolyysi, jonka jälkeen määritettiin yksinkertaisten sokereiden saanto. Vastaavanlaisesti suoritettiin esikäsitely ja karakterisointi kontrollinäytteelle ilman ultraääntä.<sup>19</sup>

NMR-analyysin avulla arvioitiin ligniinille syringyyli/guajasyyli -suhde. Kontrollinäytteelle suhteeksi määritettiin 1,19 ja ultraäänikäsitellylle ligniinille 1,75.<sup>19</sup> Ultraäänen vaikutuksesta ligniinillä tapahtui uudelleenpolymeroitumista, jolloin irrallisten syringyyliyksiköiden määrä kasvoi.<sup>20</sup> Termogravimetrinen analyysin perusteella ultraäänikäsitellyllä ligniinillä oli kontrollinäytteen ligniiniä korkeampi lämmönkestävyys, eli ultraäänikäsitelty ligniini on korkeammassa lämpötiloissa stabiilimpi. SEM-analyysillä havaittiin ultraäänen seurauksena selluloosakuitujen väliin syntyneen rakoja. Kiintoaineen ksyloosin osuus pieneni hieman miedoilla olosuhteilla käsitellessä ja kasvoi hieman rankemmillä olosuhteilla. Glukoosin osuus pieneni molemmissa näytteissä olosuhteista riippumatta. Entsyymaattisen hydrolyysin jälkeen määritettiin glukoosin saanto. Kontrollinäytteeseen verrattuna glukoosin saanto pieneni ultraäänikäsitellyllä miedoilla olosuhteissa. Rankoilla olosuhteilla glukoosin saanto kasvoi 3,85 %.<sup>19</sup>

Ultraäänen avulla delignifikaatio parani vain vähän (n. 2,5-3 %) olosuhteista riippumatta. Sen sijaan ultraäänen avulla saatiin merkittävä parannus nesteestä erotetun ligniinin saantoon: miedoilla olosuhteilla n. 3 % ja rankoilla olosuhteilla n. 23 % Ultraäänen todettiin kuitenkin vaikuttavan negatiivisesti hemiselluloosan sokereiden saantoon eikä sen hyödyntämisellä orgaanisten liuottimien kanssa todettu olevan merkittävää vaikutusta hydrolyysiin. Tulosten valossa rankat olosuhteet olivat mietoja tehokkaammat.<sup>19</sup>



### 3.3.2 Ultraääni ja emäsesikäsitteily

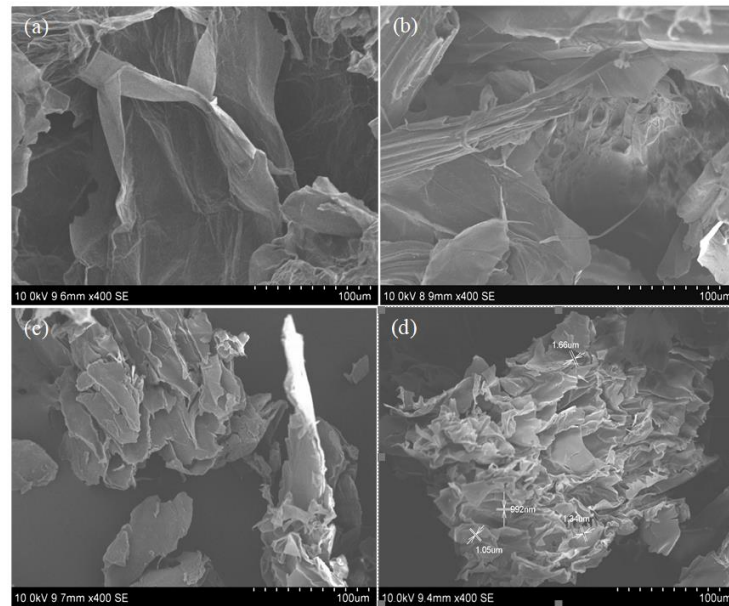
Brahimin tutkimuksessa tutkittiin myös ultraäänen ja emäsesikäsitteilyn yhdistämistä. Fysikaalinen esikäsitteily rapsin oljelle (15 g) toteutettiin vastaavasti kuin organosolvin kohdalla. Kemiallinen esikäsitteily suoritettiin 500 ml:n dekanterilasissa, johon lisättiin 15 g ultraäänikäsitteilyä olkea ja natriumhydroksidia siten, että neste-kiinteäsuhde oli 30. Kemiallinen esikäsitteily toteutettiin vastaavasti sekä miedoilla että rankoilla olosuhteilla, joissa muuttujina olivat lämpötila (60/200 °C), esikäsitteilyaika (90/180 min) sekä NaOH:n konsentraatio (15/45 %).<sup>19</sup>

Miedoilla olosuhteilla delignifikaatio (30 %) kasvoi hieman kontrollinäytteeseen nähden, glukoosin osuus (n. 70 %) kiinteässä fraktiossa kasvoi lähes 10 % ja ksyloosin osuus (n. 5 %) pieneni hieman. Entsymaattisen hydrolyysin jälkeen glukoosin saanto parani merkittävästi (lähes 15 %). Rankoilla olosuhteilla delignifikaatio laski sekä ligniinin ja glukoosin saannot pienenivät. Tutkimuksen perusteella ultraäänen yhdistäminen emäsesikäsitteilyyn oli miedoilla olosuhteilla tehokkaampi kuin rankoilla olosuhteilla. Organosolv-menetelmän rankoilla olosuhteilla delignifikaatio ja ligniinin saanto olivat merkittävästi suuremmat kuin emäsesikäsitteilyssä olosuhteista riippumatta. Kuitenkin kokonaisuudessaan verrattuna organosolv-menetelmään NaOH-käsitteilyllä saatiin miedoilla olosuhteilla lupaavampia tuloksia.<sup>19</sup>

Velmurugan työryhmineen hyödynsi ultraääntä sokeriruokojätteen emäsesikäsitteilyssä tavoitteenaan parantaa delignifikaatiota ja yksinkertaisten sokereiden saantoa. Tutkimuksessa käytettiin kahta koesuunnitelmaa, joista ensimmäisellä selvitettiin delignifikaation ja yksinkertaisten sokereiden valmistuksen kannalta merkittävät parametrit ja jälkimmäisellä näille parametreille optimaaliset arvot. Viideksi merkittäväksi parametriksi määritettiin partikkelikoko (0,27-0,91 mm), neste-kiinteäsuhde (10-25 mg/l), NaOH:n konsentraatio (0,25-3,25 %), lämpötila (30-75 °C) ja ultraäänikäsitteilyn kesto (5-65 min). Kokeellista osuutta varten sokeriruokojäte ilmakeivattiin ja jauhettiin erikokoisiksi partikkeleiksi. Sokeriruokojäte ja 100 ml:a NaOH:a sekoitettiin Erlenmeyerkolvissa ja käsiteltiin ultraäänellä (24 kHz, 400 W, amplitudi 100 %) halutut ajat. Esikäsitteilyn jälkeen suoritettiin entsyymaattinen hydrolyysi.<sup>14</sup>

Koostumusanalyysin perusteella raaka sokeriruokojäte sisälsi 35,6 % selluloosaa, 26,6 % hemiselluloosaa, 17,1 % ligniiniä, 1,1 % tuhkaa, 11,5 % kosteutta sekä 6,4 % proteiineja.

Esikäsitteilyn jälkeen sokeriruokojätteen rakennetta tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (kuva 6). Ultraäänien todettiin vaikuttaneen biomassan rakenteeseen, sillä ultraäänikäsitteilyn jälkeen sokeriruokojätteen ehjä pinta oli hajonnut ja pinnalle syntynyt huokosia (n. 2,3  $\mu\text{m}$ ) (kuva 6. a ja d). Ultraäänien seurauksena syntyneet hydroksyyli-radikaalit pystyvät hapettamaan ligniinin, mikä voi selittää huokosten syntymisen. Kiteisyysasteeksi käsittelemättömälle sokeriruokojätteelle määritettiin röntgendiffraktometrillä 48,5 % ja esikäsitellylle 67 %. Arvon kasvaminen viittaisi siihen, että biomassan amorfiset osat (hemiselluloosa ja ligniini) saatiin erotettua, jolloin kiteisen selluloosan suhteellinen osuus kasvoi. Ultraäänien vaikutusta esikäsitteilyssä verrattiin muun muassa emäsesikäsitteilyyn autoklaavissa (2 % NaOH, 121 °C, 1 h) ilman ultraääntä (kuva 6 b ja c). Autoklaavissa esikäsitellylle sokeriruokojätteelle kiteisyysasteeksi määritettiin 65,4 %.<sup>14</sup>



Kuva 6. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat sokeriruokojätteestä. (a) Käsittelemätön sokeriruokojäte (b) 2 % NaOH esikäsitelty sokeriruokojäte (c) 2 % NaOH autoklaavitettu sokeriruokojäte (d) Ultraääni-emäsesikäsitelty sokeriruokojäte.<sup>14</sup>

Delignifikaation kannalta parametrien tärkeysjärjestykseksi määritettiin ultraäänikäsitteilyn kesto, lämpötila, NaOH:n konsentraatio, neste-kiinteäsuhde ja partikkelikoko. Tulosten perusteella tehdyn varianssianalyysin avulla parametreille saatiin optimaaliset arvot. Delignifikaatio oli suurin (99,6 %), kun partikkelikoko oli 0,27 mm, neste-kiinteäsuhde 25 ml/g, NaOH:n konsentraatio 3,25 %, lämpötila 75 °C ja ultraäänikäsitteilyn aika 61,97 min. Suurin

sokereiden saanto (92,1 %) saavutettiin, kun partikkelikoko ja neste-kiinteäsuhte säilyivät samana, NaOH:n konsentraatio pieneni, lämpötila aleni sekä ultraäänikäsittelyn aika lyheni. Ultraääntä hyödyntämällä selluloosasta saatiin fraktioitua 98,3 % ja delignifikaatio oli 82,3 %. Vastaavat arvot autoklaaviesikäsitteilyllä olivat 96 % ja 46,5 %. Myös yksinkertaisten sokereiden saanto parani ultraääniesikäsitteilyllä 72 %:sta 92,1 %:iin. Ultraääniesikäsitteilyn seurauksena hajoamistuotteena syntyi pieni määrä etikkahappoa (0,36 g/l), mutta ei furfuraalia, kuten autoklaaviesikäsitteilyssä. Kiteisyysasteiden pohjalta ultraäänien hyödyntäminen autoklaaviesikäsitteilyyn verrattuna ei merkittävästi edistänyt amorfisten osien erottamista. Ultraäänien hyödyntäminen emäsesikäsitteilyssä kuitenkin edisti ligniinien liukenemista ja kasvatti yksinkertaisten sokereiden saantoa. Myös esikäsitteilyaika lyheni, lämpötila aleni ja tehokkuus parani.<sup>14</sup>

Verrattuna Brahimin työryhmineen toteuttamaan NaOH-käsittelyyn Velmuruganin tutkimuksessa muun muassa NaOH:n konsentraatio ja lämpötila olivat huomattavasti alhaisemmat. Yksinkertaisten sokereiden saanto oli Brahimin tutkimuksessa suurimmillaan (miedoilla olosuhteilla) n. 83 %<sup>19</sup>, Velmuruganin tutkimuksessa 92,1 %.<sup>14</sup> Velmuruganin työryhmineen sai ultraäänien avulla parannettua delignifikaatiota lähes 36 % autoklaaviesikäsitteilyyn verrattuna. Brahimin tutkimuksessa delignifikaatio parani miedoilla olosuhteilla vain n. 3 % kontrollinäytteeseen verrattuna.

### 3.3.3 Ultraääni ja laimea happoesikäsitteily

Esfahani työryhmineen tutki ultraäänien hyödyntämistä sokeriruukojätteen esikäsitteilyssä laimealla hapolla tavoitteenaan tehostaa ja kehittää perinteistä esikäsitteilymenetelmää. Tutkimuksessa vasteena oli yksinkertaisten sokereiden (glukoosin) määrä, joka määritettiin esikäsitteilyä seuranneen entsymaattisen hydrolyysin jälkeen. Tutkittaviksi parametreiksi valittiin järjestyksessä partikkelikoko (<0,18; 0,18-0,5; 0,5-1 ja >1 mm), hapon konsentraatio (0 %-5 %), ultraäänikäsittelyn kesto (0-180 s) ja teho (50-200 W) sekä entsyymien läsnäolo (kyllä/ei). Koesuunnitelman avulla määritettiin optimaaliset olosuhteet esikäsitteilylle 16 kokeen avulla. Kokeita varten sokeriruukojäte jauhettiin eri kokoisiksi partikkeleiksi. Vedestä ja sokeriruukojätteestä valmistettiin 10 % liete, johon lisättiin vielä hanavettä lietteen homogeenoiseksi. Lietteen sekaan lisättiin rikkihappo, minkä jälkeen seokseen kohdennettiin

ultraääntä. Lietettä kuumennettiin vielä autoklaavissa (121 °C; 1,2 atm) 15 minuutin ajan. Entsymaattista hydrolyysiä varten lietteen pH säädettiin, kiintoaine erotettiin ja siihen lisättiin entsyymit. Hydrolyysin annettiin edetä tunnin ajan 50 °C:ssa.<sup>15</sup>

Tutkimuksen alussa oletettiin, että suurempi ultraäänen teho johtaisi suurempaan sokereiden saantoon, mutta tulosten perusteella tärkeimmäksi osoittautui hapon ja tehon välinen yhteisvaikutus. Kun ultraäänikäsittelyn kesto pidettiin vakiona, oli sokereiden saanto suurin (8,32 mg/l), kun ultraäänen teho oli 120 W. Pidentämällä käsittelyaikaa ja pitämällä teho vakiona saatiin kasvatettua sokereiden saantoa. Kun ultraääntä kohdennettiin lietteeseen 180 sekunnin ajan, oli sokereiden saanto 8,88 mg/l. Hapon konsentraation kasvaessa tarpeeksi sokereiden saanto pieneni, mikä johtui luultavasti sivutuotteiden (furfuraali, HMF ja etikkahappo) syntymisestä. Parametreille määritettiin tulosten pohjalta optimaaliset arvot ja niitä vastaava sokerisaanto. Yksinkertaisten sokereiden suurimmaksi saannoksi ennustettiin 27,44 mg/l, kun käytettiin entsyymejä, partikkelikoko oli alle 0,18 mm, rikkihapon konsentraatio 3 % sekä ultraäänikäsittelyn kesto 180 s ja teho 120 W. Sokereiden saannon kannalta parametrien tärkeysjärjestys oli myös edellä mainittu. Näillä olosuhteilla toteutettiin vielä uusi koe, jolloin sokereiden saannoksi saatiin 26,01 mg/l, eli ennuste piti hyvin paikkansa.<sup>15</sup>

### 3.3.4 Ultraääni ja syväeutekitiset liuottimet

Lee työryhmineen tutki syväeutekitisten liuottimien ja ultraäänen yhdistämistä öljypalmun hedelmäterttujätteen esikäsittelyssä. Ultraäänen vaikutuksia tutkittiin delignifikaation, selluloosan liukoisuuden sekä biomassan rakenteellisten muutosten kautta. Tutkimuksessa käytettiin kolmea DES:a, koliinikloridi-maitohappoa (ChCl-LA), koliinikloridi-ureaa (ChCl-U) sekä koliinikloridi-glyserolia (ChCl-G). Valmistettiin 10 % seos lisäämällä pesty, kuivattu ja jauhettu (n. 0,5 mm) öljypalmujäte sekä 4 ml:a haluttua DES:a koeputkeen. Koeputkeen kohdennettiin ultraääntä 30 min ajan (53 kHz, 210 W, 50 °C). Käsittely biomassassa pestiin deionisoidulla vedellä ylimääräisen DES:n poistamiseksi, vakuumisuodatettiin ja kuivattiin uunissa. Käytetyt DES:t kerättiin talteen ja kierrätettiin kahdesti.<sup>21</sup>

Näytteitä analysoitiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin ja Fourier-muunnosinfrapunaspektroskopian (engl. Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) avulla. SEM-analyysillä tehtiin vastaavanlaiset havainnot kuin Velmuruganin tutkimuksessa. Käsittlemättömän biomassan pinta oli ehjä ja tasainen, jolloin hydrolysointi oli haastavaa. Esikäsittelyn jälkeen öljypalmujätteen pinta oli epätasaisempi ja siihen oli syntynyt huokosia. Havaitut biomassan pinnan rakenteen muutokset olivat merkittävimpiä ChCl-LA:a käytettäessä. Kierrätetyillä DES:illa vaikutukset biomassan pinnan rakenteeseen vähenivät jokaisen kierrätyskerran jälkeen erityisesti ChCl-U:lla ja ChCl-G:lla. FTIR-analyysillä tutkittiin ultraäänen ja DES:ien vaikutusta biomassan sidoksiin ja kiteisyysasteeseen. Esikäsitellyllä öljypalmujätteellä havaittiin muutoksia signaaleissa muun muassa C-H, C=O ja O-H -sidosten kohdilla. Käsittlemättömän biomassan kiteisyysasteeksi määritettiin 96,46 %. Kiteisyysaste pieneni kaikilla DES:illa (89,5-91,6 %), mutta kierrätetyillä DES:illa arvo oli puhtaita suurempi (93,2-94,5 %). ChCl-LA:a käytettäessä öljypalmujätteelle määritettiin matalin kiteisyysaste (89,5 %), eli se vaikutti eniten rakenteeseen. ChCl-LA:lla oli myös käytetyistä DES:ista alhaisin viskositeetti, joten massansiirto oli paras. Korkeamman viskositeetin omaava ChCl-G ei ollut yhtä tehokas ligniinin poistamisessa. Aiemmassa tutkimuksessa, jossa käytettiin samoja DES:ia, mutta lämmitys tapahtui perinteisellä tavalla, olivat biomassan kiteisyysasteet välillä 87-93 %.<sup>22</sup> Ultraääntä hyödyntämällä kavitaation ja paikallisten hot spottien vaikutus siis tehosti toivotusti esikäsitelyä.<sup>21</sup>

Tutkimuksessa käytetty öljypalmujäte sisälsi 42,1 % selluloosaa, 21,3 % hemiselluloosaa ja 31,6 % ligniiniä ja alle 0,1 % tuhkaa. Ultraäänen seurauksena seokseen paikallisesti syntynyt hetkellinen korkea paine pystyi rikkomaan sekä ligniiniyksiköiden että ligniinin ja polysakkaridien välisiä sidoksia. Ligniinin pitoisuus käsittelemättömässä biomassassa oli 31,6 %. Esikäsittelyn jälkeen ligniinin pitoisuudeksi kiintoaineessa määritettiin 18,8-21,2 % puhtaita DES:ia käytettäessä ja 22,3-25,6 % kierrätettyjä DES:ia käytettäessä.<sup>21</sup> Ligniinin pitoisuutta saatiin siis alennettua sekä puhtailla että kierrätetyillä DES:illa.

#### 4. YHTEENVETO

Lignoselluloosapohjaisen biomassan pääkomponenteista selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä voidaan valmistaa useita peruskemikaaleja sekä biopolttoaineita korvaamaan fossiilisia raaka-aineita. Ultraääntä hyödyntämällä voidaan biomassan esikäsittelyvaiheessa erottaa pääkomponentit toisistaan vihreän kemian periaatteita mukaillen.

Tarkastelluissa tutkimuksissa ultraääni saatiin onnistuneesti yhdistettyä eri kemiallisiin esikäsittelymenetelmiin. Ultraäänen kannalta merkittäviksi parametreiksi määritettiin tutkimusten perusteella biomassan määrä ja partikkelikoko, ultraäänen taajuus ja teho, ultraäänikäsittelyn kesto sekä lämpötila. Eri tutkimusten välillä parametreista vaihtelivat eniten ultraäänen taajuudet: Taajuuksia käytettiin väliltä 12-995 kHz. Myös muilla parametreilla esiintyi vaihtelua tutkimusten välillä. Tulokset osoittavat parametrien optimoinnin olevan tutkimus- ja menetelmäkohtaista. Esimerkiksi käytettävä partikkelikoko kannattaa valita tutkittavien vasteiden mukaan, jotta menetelmän hyöty saadaan maksimoitua. Tutkimukset osoittivat myös, etteivät rankat esikäsittelyolosuhteet aina merkitse tehokkaampaa esikäsittelyä.

Tutkimuksissa, joissa kiintoaineen analysointiin käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppia, tehtiin keskenään yhtäläisiä havaintoja. Ultraääni vaikutti biomassan rakenteeseen muodostaen sen pintaan rakoja. Vaikka tutkimuksia on osittain tulosten kannalta haastava verrata keskenään erilaisten olosuhteiden ja koejärjestelyiden takia, voidaan todeta lähes kaikkien menetelmien tarjonnan potentiaalisia mahdollisuuksia esikäsittelyn tehostamiseen. Emäksiin, laimeisiin happoihin ja syväeutektisten liuottimiin yhdistettynä tutkittavat vasteet, kuten polysakkaridien ja ligniinin fraktiointi, delignifikaatio sekä sokereiden saanto, paranivat verrattuna pelkkiin kemiallisiin esikäsittelyihin. Organosolv-prosessiin yhdistettynä ultraääni tehosti esikäsittelyä kuitenkin suhteessa vähiten.

Vaikka ultraäänen hyödyntämisestä biomassan esikäsittelyssä löytyy kohtalaisesti tutkimuksia ja tulokset ovat myös suurimmilta osin lupaavia, on ultraäänen hyödyntäminen teollisessa mittakaavassa vielä varhaisessa vaiheessa. Teolliselle tasolle siirryttäessä korostuu entisestään ultraäänen parametrien optimointi, jotta vältetään esimerkiksi energiahukalta ja turhilta kustannuksilta.

## 5. KIRJALLISUUSVIITTEET

- (1) Hassan, S. S.; Williams, G. A.; Jaiswal, A. K. Emerging Technologies for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2018**, *262*, 310-318. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>.
- (2) Leonelli, C.; Mason, T. J. Microwave and Ultrasonic Processing: Now a Realistic Option for Industry. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2010**, *49*, 885-900. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.05.006>.
- (3) Biswas, R.; Ahring, B. K. Fractionation of Lignocellulosic Biomass Materials With Wet Explosion Pretreatment, teoksessa *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, toim. Mussatto, S.I., Elsevier Inc., **2016**, 369-384. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00016-5>.
- (4) Ong, V. Z.; Wu, T. Y. An Application of Ultrasonication in Lignocellulosic Biomass Valorisation into Bio-Energy and Bio-Based Products. *Renew. Sus. Energ. Rev.* **2020**, *132*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109924>.
- (5) Mussatto, S. I.; Dragone, G. M. Biomass Pretreatment, Biorefineries, and Potential Products for a Bioeconomy Development, teoksessa *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, toim. Mussatto, S.I., Elsevier Inc., **2016**, 1-22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00001-3>.
- (6) He, Z.; Wang, Z.; Zhao, Z.; Yi, S.; Mu, J.; Wang, X. Influence of Ultrasound Pretreatment on Wood Physiochemical Structure. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.035>.
- (7) Elalami, D.; Fertahi, S.; Aouine, M.; Benali, W.; Ibnasser, A.; Lyamlouli, K.; Barakat, A. Comparison of Pretreatment Effects on Sugar Release, Energy Efficiency and the Reuse of Effluents. *Ind. Crops. Prod.* **2022**, *189*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115769>.
- (8) Gargulak, J. D.; Lebo, S. E.; McNally, T. J. Lignin, teoksessa *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2015**, 1-26. <https://doi.org/10.1002/0471238961.12090714120914.a01.pub3>.
- (9) Agarwal, A.; Rana, M.; Park, J. H. Advancement in Technologies for the Depolymerization of Lignin. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *181*, 115-132. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.017>.
- (10) Yuan, T. Q.; Xu, F.; Sun, R. C. Role of Lignin in a Biorefinery: Separation Characterization and Valorization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, *88*, 346-352. <https://doi.org/10.1002/jctb.3996>.
- (11) Flores, E. M. M.; Cravotto, G.; Bizzi, C. A.; Santos, D.; Iop, G. D. Ultrasound-Assisted Biomass Valorization to Industrial Interesting Products: State-of-the-Art, Perspectives and Challenges. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *72*, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105455>.

- (12) Bussemaker, M. J.; Zhang, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (10), 3563-3580. <https://doi.org/10.1021/ie3022785>.
- (13) Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96* (6), 673-686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>.
- (14) Velmurugan, R.; Muthukumar, K. Ultrasound-Assisted Alkaline Pretreatment of Sugarcane Bagasse for Fermentable Sugar Production: Optimization through Response Surface Methodology. *Bioresour. Technol.* **2012**, *112*, 293-299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.168>.
- (15) Esfahani, M. R.; Azin, M. Pretreatment of Sugarcane Bagasse by Ultrasound Energy and Dilute Acid. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2012**, *7* (2), 274-278. <https://doi.org/10.1002/apj.533>.
- (16) Subhedar, P. B.; Gogate, P. R. Use of Ultrasound for Pretreatment of Biomass and Subsequent Hydrolysis and Fermentation, teoksessa *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, toim. Mussatto S.I., Elsevier Inc., **2016**, 127-149. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00006-2>.
- (17) Gallo, M.; Ferrara, L.; Naviglio, D. Application of Ultrasound in Food Science and Technology: A Perspective. *Foods*. **2018**, *7* (10), <https://doi.org/10.3390/foods7100164>.
- (18) Bussemaker, M. J.; Xu, F.; Zhang, D. Manipulation of Ultrasonic Effects on Lignocellulose by Varying the Frequency, Particle Size, Loading and Stirring. *Bioresour. Technol.* **2013**, *148*, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.106>.
- (19) Brahim, M.; Checa Fernandez, B. L.; Regnier, O.; Boussetta, N.; Grimi, N.; Sarazin, C.; Husson, E.; Vorobiev, E.; Brosse, N. Impact of Ultrasounds and High Voltage Electrical Discharges on Physico-Chemical Properties of Rapeseed Straw's Lignin and Pulps. *Bioresour. Technol.* **2017**, *237*, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.003>.
- (20) Yuan, T.-Q.; Sun, S.; Xu, F.; Sun, R.-C. Isolation and physico-chemical characterization of lignins from ultrasound irradiated fast growing poplar wood. *BioRes.* **2011**, *6*, 414-433. <https://doi.org/10.15376/biores.6.1.414-433>.
- (21) Lee, K. M.; Quek, J. D.; Tey, W. Y.; Lim, S.; Kang, H. S.; Quen, L. K.; Mahmood, W. A. W.; Jamaludin, S. I. S.; Teng, K. H.; Khoo, K. S. Biomass Valorization by Integrating Ultrasonication and Deep Eutectic Solvents: Delignification, Cellulose Digestibility and Solvent Reuse. *Biochem. Eng. J.* **2022**, *187*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108587>.
- (22) Thi, S.; Lee, K. M. Comparison of Deep Eutectic Solvents (DES) on Pretreatment of Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB): Cellulose Digestibility, Structural and Morphology Changes. *Bioresour. Technol.* **2019**, *282*, 525-529. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.065>.