



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MARKUS NIKKA
KUITUJEN FUNKTIONALISOINTI NANOHIUKKASILLA
AEROSOLIPROSESSISSA

Diplomityö

Tarkastajat: Prof. Jyrki M. Mäkelä ja
Prof. Jorma Keskinen
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 28.03.2018

TIIVISTELMÄ

MARKUS NIKKA: Kuitujen funktionalisointi nanohiukkasilla aerosoliprosessissa
Tampereen teknillinen yliopisto
Diplomityö, VII + 70 sivua
Lokakuu 2018
Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma
Pääaine: Teknillinen fysiikka
Tarkastajat: Prof. Jyrki M. Mäkelä ja Prof. Jorma Keskinen
Avainsanat: leijupeti, aerosolisynteesi, sellukuitu, nanohiukkanen, antibakteerisuus

Materiaalien funktionalisointi on herättänyt suurta mielenkiintoa viimeisten vuosien aikana. Erilaiset materiaalien käsittelyt tapahtuvat usein nestefaasissa, minkä seurauksena prosessissa syntyy haitallista nestemäistä jätettä. Siirtämällä funktionalisointiprosessi nestefaasista aerosoliprosessiksi päästään eroon näistä haitallisista jätteistä. Tässä työssä kehitettiin uusi menetelmä kuitumaisen selluloosan funktionalisointiin aerosoliprosessissa.

Työn lähtökohtana oli leijupetireaktori, jossa kuituja leijutetaan kaasuvirtauksen avulla, ja niiden joukkoon johdetaan nesteliikkiruiskutuksella tuotettu aerosoli. Kaasuvirtauksessa leijuvat kuidut keräävät tällöin ohitse virtaavan kaasun mukana kulkeutuvat funktionaaliset nanohiukkaset pinnalleen. Tätä varten työssä suunniteltiin ja rakennettiin kartiomainen prototyypireaktori, pieni leijupeti, jonka toiminta karakterisoitiin kattavasti. Karakterisoinnin perusteella pienellä leijupedillä kyetään saavuttamaan hieman yli 20 %:n massakeräystehokkuus tuotetulle hopea-aerosolille, kun maksimoidaan keräystehokkuus ja saavutettu kuitujen hopeapitoisuus, mutta minimoidaan käsittelyajan pituus. Kuitujen käsittelyprosessia myös mallinnettiin soveltamalla pieneen leijupetiin kahta aerosolien teoriaa: kaappaus- sekä suodatus-teoriaa, joiden avulla arvioitiin eri parametrien vaikutusta keräystehokkuuteen.

Kuitujen funktionalisoimiseksi niitä käsiteltiin pienen leijupedin avulla käyttäen antibakteerisia nanohiukkasmateriaaleja, joita olivat hopea, titaanidioksidi sekä sinkkioksidi. Hopeahiukkasilla käsiteltyjen kuitujen osoitettiin vastustavan Gram-positiivisten *S. aureus* -bakteerien kasvua ja oksidihiukkasilla käsiteltyjen kuitujen olevan fotokatalyyttisesti aktiivisia. Työssä tutkittiin myös menetelmän skaalautuvuutta rakentamalla suuri leijupeti, jonka mittasuhteet olivat kaksinkertaiset suhteessa pieneen leijupetiin. Skaalaamalla sekä rakenteeseen tehdyillä parannuksilla saatiin parannettua menetelmän hyötysuhdetta ja nopeutettua käsittelyä, jolloin vastaava lopputuote saavutetaan taloudellisemmin.

ABSTRACT

MARKUS NIKKA: Fiber functionalization using nanoparticles in an aerosol process
Tampere University of Technology
Master of Science Thesis, VII + 70 pages
October 2018
Master's Degree Programme in Science and Engineering
Major: Advanced Engineering Physics
Examiners: Prof. Jyrki M. Mäkelä ja Prof. Jorma Keskinen
Keywords: fluidized bed, aerosol synthesis, cellulose fiber, nanoparticle, antibacterial

Functionalization of materials has awakened great interest in recent years. Material processing methods that commonly take place in liquid phase produce harmful liquid waste products. One way to get rid of these liquid waste products is to utilize an aerosol process. In this study, a new method was developed for functionalizing fibrous cellulose in an aerosol process.

The new method is based on a fluidized bed reactor where fibrous material is fluidized with an air flow. Liquid flame spray is then utilized to produce nanoparticle aerosol that is introduced among fluidized fibers. The fibers collect these functional nanoparticles on their surfaces from the surrounding aerosol. For this process, a conical prototype reactor was designed and built. Operation of this reactor was characterized carefully. On the basis of the characterization, slightly over 20% mass collection efficiency can be achieved with produced silver aerosol by optimization of collection efficiency, achieved silver concentration and processing time. Also, theoretical modeling of the mass collection efficiency was performed for the reactor using scavenging and filtration theories for aerosols.

For functionalization purposes, fibers were treated with antibacterial silver, titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles. Silver-containing fibers were shown to reduce the growth of Gram-positive bacteria, *S. aureus*, whereas the activity of oxide-containing fibers was proven with a photocatalytic activity test. Also, the scalability of the developed method was tested by building a second reactor with dimensions two times larger than those of the first prototype. Scaling and design improvements enhanced the mass collection efficiency and accelerated the process, which made the processing method more economical.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Fysiikan laboratorion Aerosolifysiikan yksikössä osana Tekes/CLIC/FIBIC -rahoitteista hanketta “New Fiber Products” (pääätösnúmero 4015/31/2015). Työ kuuluu projektin WP2 kokonaisuuteen, jota varten rakennettiin työn leijupetireaktorit sekä suoritettiin mittaukset.

Haluan kiittää professori Jyrki M. Mäkelää työn ohjauksesta sekä professori Mäkelää ja professori Jorma Keskistä työn tarkistuksesta. Kiitoksia myös projektille sen mahdollistamasta rahoituksesta sekä projektiin osallistuneille osapuolille, erityisesti Marianne Gunellille, joka mahdollisti antibakteerisuustestauksen, ja Pasi Virtaselle (UPM), jolta saimme tarvittavan sellumateriaalin. Hän myös mahdollisti vierailun Lappeenrannassa UPM:n tiloissa, mistä oli suuri apu leijupedin suunnitteluun. Projektin ulkopuolelta haluan kiittää Mari Honkasta Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitokselta, jonka ansiota ovat työssä esitetyt elektronimikroskooppikuvat sekä Tampereen teknillisen yliopiston ProLab:n ammattitaitoisia työntekijöitä, joiden käsissä syntyi työssä esitelty suuri leijupeti. Suuret kiitokset Janne Haapaselle ja Miika Sorvalille, joilta olen viimeisten vuosien aikana saanut oppia nesteliekkiruiskutuksen salat, sekä erityisesti Paxton Juutille, jolta on omien kiireiden lomassa löytynyt aina aikaa keskustella, ideoida tai rakennella jotain uutta. Lisäksi kiitokset koko Aerosolifysiikan väelle hyvästä ja innostavasta työilmapiiristä sekä kaikista ideoista ja opeista.

Vanhempiani haluan kiittää tuesta ja kannustuksesta läpi opintojeni. Kihlatulleni Sinille kiitos kaikesta kärsivällisyydestä ja ymmärryksestä opintojen aikaisen kiireen ja stressin keskellä.

Tampereella 16. Lokakuuta 2018

Markus Nikka

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto	1
2. Teoria	4
2.1 Selluloosa	4
2.2 Leijupetitekniikka	6
2.3 Aerosolihiukkaset	12
2.3.1 Aerosolihiukkasten depositiomekanismit	13
2.3.2 Hiukkasten adheesio	14
2.4 Antibakteerisuus	16
3. Kokeelliset menetelmät	20
3.1 Aerosolisynteesi	20
3.2 Leijupetireaktorit	23
3.2.1 Pieni leijupeti	23
3.2.2 Suuri leijupeti	25
3.3 Analyysimenetelmät	27
3.3.1 Aerosolien mittausmenetelmät	27
3.3.2 Elektronimikroskopia	29
3.3.3 Induktiivisesti kytketty plasma–massaspektrometria	31
3.3.4 Funktionaalisuuden osoitus	31
4. Mittaukset ja parametrit	35
4.1 Pienen leijupedin karakterisointi	35
4.2 Leijupedin keräystehokkuuden mallinnus	37
4.2.1 Aerosolien suodatusteoria	38
4.2.2 Aerosolien kaappausteoria	40
4.2.3 Mallinnuksen approksimaatiot	43
4.3 Kuitujen funktionaalisuus	43
4.4 Suuri leijupeti	46
4.5 Aerosolien karakterisointi	47
5. Tulokset	49

5.1	Aerosolien karakterisointi	49
5.2	Pienen leijupedin keräystehokkuuden mallinnus	50
5.3	Pienen leijupedin karakterisointi	54
5.4	Kuitujen funktionaalisuus	57
5.5	Skaalautuvuus: Suuri leijupeti	62
6.	Yhteenveto	64
	Lähteet	67

LYHENTEET JA SYMBOLIT

Lyhenteet

BSE	Takaisin sironnut elektroni (engl. Backscattered Electron)
CMD	Lukumäärämediaani (engl. Count Median Diameter)
CPC	Kondensaatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyser)
EDS	Energiadisersiivinen spektrometria (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
ICP-MS	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (engl. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
IPA	Isopropanoli
JV	Johtavuusvyö
LFS	Nesteliekkiruisku (engl. Liquid Flame Spray)
MB	Metyleenisininen (engl. Methylene Blue)
ROS	Reaktiiviset happiyhdisteet (engl. Reactive Oxygen Species)
rLFS	Viipymäputkiaivusteinen LFS (engl. residence tube aided LFS)
SE	Sekundäarielektroni (engl. Secondary Electron)
SEM	Pyyhkäiselektronimikroskoopi (engl. Scanning Electron Microscope)
SMPS	Pyyhkäisevä liikkuvuusokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
TEM	Läpivalaisuelektronimikroskoopi (engl. Transmission Electron Microscope)
TEOM	(engl. Tapered Element Oscillating Microbalance)
TTIP	Titaanitetraisopropoksidi
TTY	Tampereen teknillinen yliopisto
UV	Ultraviolettisäteily
UVB	B-tyypin ultraviolettisäteily
VV	Valenssivyö

Kirjaintunnukset

α	Pakkaustiheys
η_g	Kaasun dynaaminen viskositeetti
λ	Kaasumolekyylin vapaamatka
ν_{TOT}	Suodatuksen kokonaiskeräystehokkuus
ρ	Kappaleen tiheys (yleinen)

ρ_g	Kaasun tiheys
ρ_p	Hiukkasen tiheys
C_c	Cunninghamin liukukorjauskerroin
C_D	Vastuskerroin
C_k	Törmäystehokkuus
D	Diffuusiokerroin
d	Kappaleen halkaisija (yleinen)
D_c	Väriero
d_f	Kuidun halkaisija
d_p	Hiukkasen halkaisija
E_k	Kaappauksen keräystehokkuus
E_M	Massakeräystehokkuus
E_s	Suodatuksen keräystehokkuus
F_D	Vastusvoima
g	Putoamiskiihtyvyyys, $9,81 \text{ m/s}^2$
h	Suodatinkerroksen paksuus
l_f	Kuidun pituus
lpm	Tilavuusvirtauksen yksikkö, litraa minuutissa
N	Hiukkasten lukumäärä
n	Hiukkasten lukumääräpitoisuus
N_f	Kuitujen lukumääräpitoisuus
P	Läpäisy
Re	Reynoldsin luku
Stk	Stokesin luku
T	Lämpötila
t	Aika
U	Virtausnopeus

Kemialliset yhdisteet

Ag	Hopea
e^-	Elektroni
h^+	Aukko
$O_2^{\bullet-}$	Superoksidiradikaali
OH^\bullet	Hydroksyyliiradikaali
TiO_2	Titaanidioksidi
ZnO	Sinkkioksidi

1. JOHDANTO

Materiaalin funktionalisoinnilla saadaan tuotettua toiminnallisia ominaisuuksia. Tällaisia ominaisuuksia voivat olla muun muassa tekstiilien UV-suoja, itsepuhdistuvuus tai antibakteerisuus (Feng et al., 2016). Funktionalisointi saadaan usein aikaan muodostamalla komposiittimateriaali, jossa yhtenä komponenttina on nanomateriaali. Nanomateriaaleiksi kutsutaan rakenteita, joilla on vähintään yksi dimensio alle 100 nm. Tällaiset rakenteet voivat olla yhtenäisiä pinnoitteita, kuituja tai hiukkasia. Näillä rakenteilla on tyypillisesti makroskooppisista materiaaleista poikkeavia fysikaalisia tai katalyyttisiä ominaisuuksia. Suurimpana etuna näillä materiaaleilla on kuitenkin suuri pinta-alan ja tilavuuden suhde. Tämä mahdollistaa tehokkaat pintareaktiot ympäristön kanssa jo hyvin pienillä materiaalipitoisuuksilla. (Kruis et al., 1998)

Erityisesti antibakteeriset ominaisuudet ovat herättäneet suurta mielenkiintoa viimeisten vuosien aikana, sillä tautien leviäminen globaalisti on suuri ongelma. Lisäksi antibioottiresistenttien bakteerien kehittyminen on johtanut kasvavaan kiinnostukseen näitä aktiivisia materiaaleja kohtaan. (Ganguly et al., 2018) Muun muassa vaatteet ja henkilökohtaisessa hygieniassa käytettävät tuotteet ovat tekstiilimateriaaleja, jotka ovat valitettavasti otollisia alustoja bakteerien kasvuille. Tämä johtuu niiden suuresta ominaispinta-alasta sekä kyvystä ylläpitää kosteutta (Ibănescu et al., 2014). Jatkuvasti arjessamme läsnä olevat tekstiilimateriaalit ovatkin erityisen kiinnostava antibakteerisen funktionalisoinnin kohde.

Tekstiilien funktionalisointiin käytetään usein nanohiukkasia. Tähän paljon käytetty prosessi on niin kutsuttu "Pad-Dry" -menetelmä, jossa tekstiili upotetaan nanohiukkasia sisältävään suspensioon. Upotuksen jälkeen tekstiilistä puristetaan ylimääräinen neste pois mankeloimalla sekä kuivaamalla esimerkiksi korkean lämpötilan avulla. Toinen paljon tutkittu nestefaasisa tapahtuva funktionalisointimenetelmä on *in-situ* nanohiukkasten synteesi, jossa nanohiukkaset muodostuvat heterogeenisellä nukleaatiolla liuoksesta suoraan tekstiilin pintaan. (Simončič ja Klemenčič, 2016) Tekstiilien käsittelyyn on käytetty myös rullalta rullalle -periaatteella toimivaa aerosolipinnoitusta, missä tuotettu nanohiukkasaerosoli imetään tekstiilimateriaalin läpi. Tällöin tekstiili toimii suodattimen kaltaisesti ja kerää nanohiukkasia pintaansa. Aerosoliprosessin merkittävimpänä etuna nestefaasisa tapahtuviin prosesseihin

on ympäristöystävällisyys, kun prosessissa ei synny haitallisia nestemäisiä jätteitä. (Feng et al., 2016) Näissä kaikissa menetelmissä on lähtökohtaisesti keskitytty valmiin tekstiilimateriaalin käsittelyyn, eikä itse kuituraaka-aineen käsittelyyn.

Rullalta rullalle tapahtuva materiaalien prosessointi on tyypillistä yhtenäisille kiinteille materiaaleille. Hienojakoisen materiaalin tai fluidien prosessointi vaatii kuitenkin reaktorin, joiden rakenne ja toiminta riippuvat sovelluskohteesta. Tyypilliset reaktori-tyypit ovat panosreaktori ja jatkuvatoiminen reaktori sekä näiden välimuoto puolijatkuvatoiminen reaktori. Panosreaktorissa kaikki lähtöaineet syötetään prosessin alussa reaktoriin ja niiden annetaan vuorovaikuttaa, jolloin reaktorissa olevien lähtöaineiden konsentraatiot laskevat ajan myötä ja lopputuotteen pitoisuus kasvaa. Prosessin päätyttyä tuotteet poistetaan reaktorista ja uudet lähtöaineet syötetään tilalle seuraavan erän valmistusta varten. Panosreaktori on usein rakenteeltaan yksinkertainen, soveltuu pienten tuotantomäärien valmistukseen ja on hankintakustannuksiltaan edullinen. Jatkuvatoiminen reaktori soveltuu puolestaan huomattavasti suurempien määrien tuotantoon, mutta on laitteistokustannuksiltaan merkittävästi kalliimpi. Siinä lähtöaineita syötetään tasaisesti reaktoriin ja samalla tuotetta poistetaan, jolloin reaktorissa olevan aineen kokonaisuudessa säilyy vakiona. Puoli-jatkuvatoimisessa reaktorissa tietyt lähtöaineet pysyvät reaktorissa koko prosessin ajan, eikä niiden määrää muuteta, mutta muita lähtöaineita syötetään ja/tai poistetaan tasaisesti reaktorista. (Winterbottom, 1999)

Reaktorit voidaan usein jakaa myös putki- ja kammioreaktoreihin. Putkireaktorit ovat aina jatkuvatoimisia reaktoreita, joissa lähtöaineet syötetään putkeen ja ne reagoivat matkalla putken läpi, jolloin tuotteet poistuvat putken toisesta päästä. Putkireaktoreissa sekoittuminen on vähäistä ja aineiden pitoisuudet muuttuvat tasaisesti putken alku- ja loppupään välillä. Kammioreaktorit taasen voivat olla jatkuvatoimisia, panosreaktoreita tai puoli-jatkuvatoimisia. Niissä aineiden sekoittuminen on tehokasta ja aineiden pitoisuuksien oletetaan olevan tietyllä ajan hetkellä vakioita koko reaktorin tilavuudessa. Tärkeä kammioreaktori-tyyppi on leijupetireaktori, joka soveltuu monifaasiprosessien suorittamiseen. (Winterbottom, 1999) Se sopii erityisesti hienojakoisen kiinteän materiaalin käsittelyyn kaasussa ja/tai nesteessä.

Tässä työssä kehitettiin leijupetireaktoriin perustuva hienojakoisen ja kuitumaisen raaka-aineen funktionalisointimenetelmä. Leijupedin tarkoituksena oli leijuttaa kuituja ilmavirtauksessa, jonka sekaan johdetaan funktionaalinen nanohiukkasmateriaali aerosolimuodossa. Tässä prosessissa nanohiukkaset kerääntyvät aerosolifaasista suoraan kuitujen pintaan. Työssä rakennettiin tähän tarkoitukseen sopiva prototyyppileijupeti ja menetelmän skaalautuvuuden osoittamiseksi tätä ensimmäistä prototyyppiä huomattavasti kookkaampi reaktori.

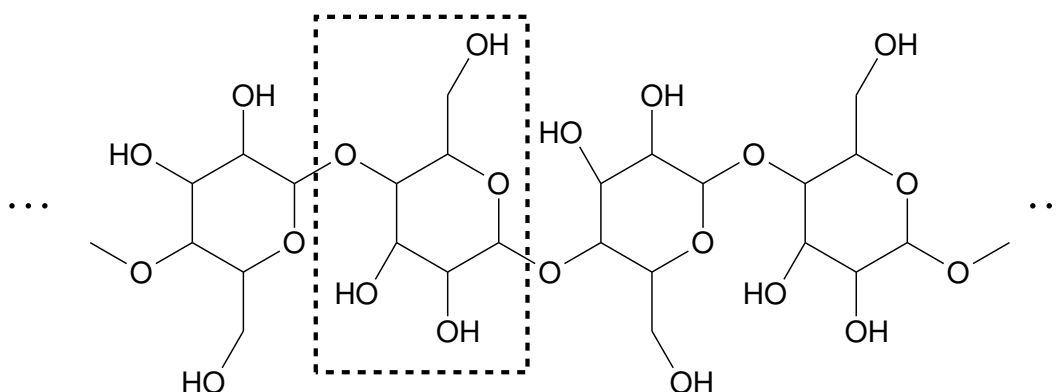
Luvussa 2 tutustutaan työn kannalta kolmeen oleelliseen komponenttiin, eli käytettyyn kuitumateriaaliin, leijupetitekniikkaan sekä kuitujen ja aerosolin vuorovaikutuksessa oleellisiin mekanismeihin. Lisäksi luvussa kuvataan materiaalien antibakteerisuuteen vaikuttavia tekijöitä, sillä työn tavoitteena oli valmistaa antibakteerisia kuituja. Työssä käytetty kuitumateriaali oli sellukuitua, joka on monipuolinen ja kiinnostava raaka-aine erilaisiin tekstiileihin sekä komposiittirakenteisiin. Työssä rakennetut reaktorit (pieni ja suuri leijupeti), nanohiukkasten valmistusmenetelmä sekä käytetyt analyysimenetelmät esitellään luvussa 3. Pieni leijupeti karakterisoiittiin kattavasti eri käsittelyparametrien suhteen, sen toimintaa mallinnettiin laskennallisesti ja sillä valmistettiin näytesarja funktionaalisuustesteihin. Suuren leijupedin toiminta osoitettiin kahden näytteen avulla, joiden valmistusparametrit valittiin pienen leijupedin karakterisoinnin perusteella. Kaikkien näytteiden valmistusparametrit ja järjestelyt on esitelty luvussa 4, jossa esitellään lisäksi mallinnukseen liittyvät teorit ja oletukset. Työn lopussa käydään läpi pienen leijupedin mallinnuksen ja eri mittausten tulokset. Lisäksi verrataan pienen ja suuren leijupedin toimintaa menetelmän skaalautuvuuden kannalta.

2. TEORIA

Tämän luvun kappaleissa käsitellään työn kannalta oleelliset komponentit, joita ovat kuituraaka-aineena käytetty selluloosa, leijupetitekniikka yleisesti sekä aerosolihiukaset ja niiden työn kannalta oleelliset mekanismit. Lisäksi esitellään antibakteeristen materiaalien toiminta.

2.1 Selluloosa

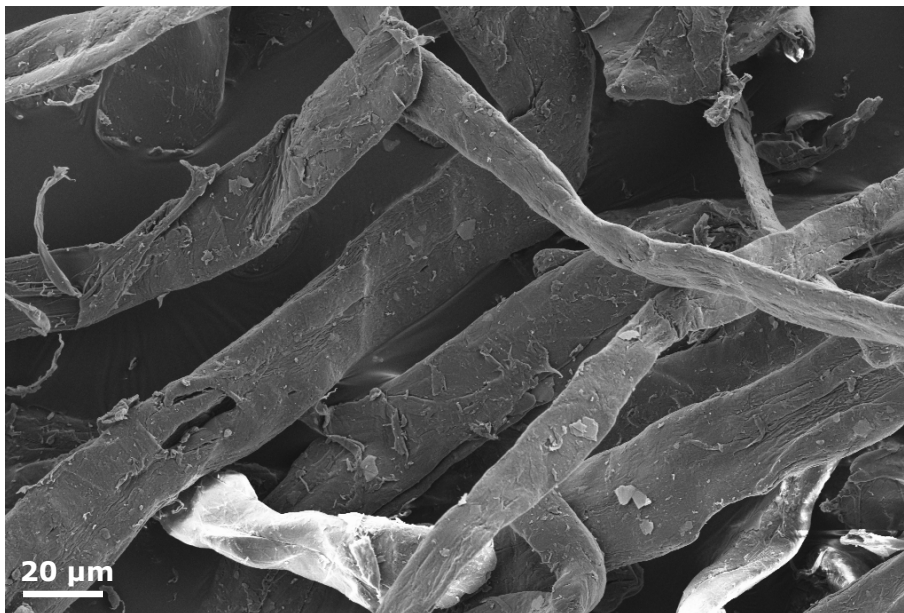
Selluloosa on yleisin luonnonpolymeeri, jonka vuosittainen globaali tuotto on noin $1,5 \cdot 10^{12}$ tonnia. Sen monipuolisten ominaisuuksien johdosta, sitä käytetään lukuisissa sovelluksissa rakennusmateriaaleista erilaisiin paperi- ja tekstiilituotteisiin. (Heinze, 2016) Se on kuitumainen aine, jota esiintyy kasveissa, eläimissä, levissä ja mineraaleissa. Näistä tärkein on kasvipärisen selluloosa. Kasveissa selluloosa toimii rakenne-elementtinä soluseinämässä ja esimerkiksi puun massasta jopa 50% on selluloosaa. Puuta hyödynnetäänkin runsaasti selluloosan valmistuksessa ($1,75 \cdot 10^9$ tonnia vuodessa). (Heinze, 2016)



Kuva 2.1 Selluloosamolekyylä, johon on merkitty suorakaiteella molekyyliketjussa toistuva yksikkö, mukailten Heinze (2016).

Selluloosamolekyylit ovat ketjumaisia molekyyylejä, joissa D-glukapyranoosirengasmonomeerit ovat yhdistyneet glykosididisidoksien välityksellä. Selluloosamolekyylä on esitetty Kuvassa 2.1. Molekyyliketjuun on kuvassa merkitty suorakaiteella siinä

toistuva yksikkö. Näiden ketjujen pituudet vaihtelevat tyypillisesti välillä 0,5 – 15 μm ja sisältävät 1000 – 30000 monomeeriä. Jokaisella D-glukapyranoosirenkaalla on kolme reaktiivista hydroksyyliiryhmää (-OH). Selluloosan monet ominaisuudet, kuten kiteisyys ja niukkaliukoisuus, perustuvat näiden ryhmien muodostamiin vahvoihin vetysidoksiin. Ryhmät muodostavat sidoksia sekä molekyyliketjun sisällä että toisten molekyylien kanssa. Sidokset molekyylien välillä saavat aikaan molekyylien kolmiulotteisen järjestäytymisen ja näin sellulle tyypillisen kuitumaisen hierarkkisen rakenteen. Pitkittäisesti järjestäytyneet sellumolekyylit muodostavat tiiviitä kiteitä, joita ympäröi heikommin järjestäytyneet alueet. Tämä alue yhdistää kiteen toiseen samankaltaiseen järjestäytyneeseen kiteeseen vetysidoksin. Tällaisista rakenteita kutsutaan alkeisfibrilleiksi, jotka voivat olla 100 nm pitkiä ja muutaman nanometrin paksuisia. Alkeisfibrillit muodostavat edelleen mikrofibrillejä, joiden paksuus on muutamia kymmeniä nanometrejä. Näistä mikrofibrilleistä muodostuu useita satoja nanometrejä tai jopa joitakin mikrometrejä pitkiä rakenteita, jotka muodostavat yhdessä amorfisen hemiselluloosan kanssa kasvisolun soluseinämän. Raaka-aineena käytetyt sellukuidut ovat alunperin näitä hierarkkisen rakenteen omaavia kasvisoluja. (Heinze, 2016) Tässä työssä käytetyt sellukuidut ovat hienoksi jauhettua koivusellua. Kuvassa 2.2 on esitetty elektronimikroskooppikuva näistä kuiduista.



Kuva 2.2 Elektronimikroskooppikuva työssä käytetyistä sellukuiduista.

Kuten todettu, puun massasta selluloosan osuus on kymmeniä prosentteja. Selluloosan hyödyntämiseksi se tulee kuitenkin erottaa muista kasvikuudun komponenteista. Puukuidut sisältävät selluloosan lisäksi pääasiassa vettä, hemiselluloosaa ja ligniiniä (Kalia et al., 2011). Selluloosa erotetaan näistä muista komponenteista tyypillisesti

kemiallisesti esimerkiksi sulfaattimenetelmällä, jossa puuhaketta keitetään natriumhydroksidin ja natriumsulfidin seoksessa (valkolipeä), joka liuottaa ligniinin ja osan hemiselluloosasta. Tämän jälkeen sellumassa huuhdellaan ja usein valkaistaan. (Vuori, 2016)

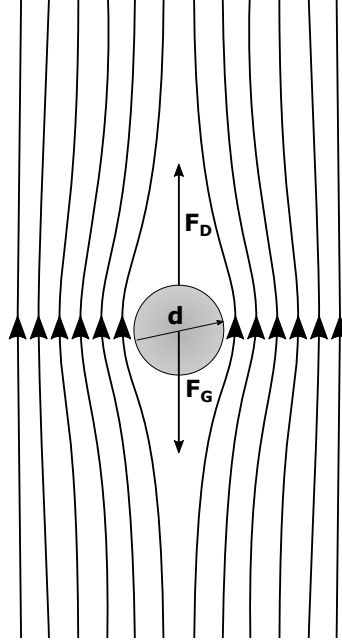
2.2 Leijupetitekniikka

Kappaleen pudotessa painovoiman vaikutuksesta väliaineessa, kappaleen ja fluidin (kaasu tai neste) välinen virtausvastus kasvaa nopeuden funktiona ja lopulta kappaleen nopeus vakioituu. Tällöin vastusvoima kumoo painovoiman vaikutuksen ja saavutettua nopeutta kutsutaan terminaalinopeudeksi. (Scala, 2013) Jos tilanne kuvataan toisinpäin, eli fluidi liikkuu kappaleen terminaalinopeudella sen ohi painovoiman suuntaa vastaan, virtaus kannattelee kappaletta ja se 'leijuu' virtauksessa. Tämä on esitetty Kuvassa 2.3 ja tätä ilmiötä hyödynnetään leijupetitekniikassa, kun leijupetikammion läpi virtaava fluidi kannattelee hienojakoisesta materiaalista koostuvaa petiä. Hienojakoisen materiaalin komponentit ovat usein yli mikrometrin kokoisia hiukkasia. Virtaus saa hiukkaspedin ja fluidin muodostaman systeemin käyttäytymään nesteenkaltaisesti, jolloin se mukautuu ympäröivään tilaan. Tällöin hiukkaspedin pinta pysyy kohtisuorassa painovoimaan nähden, ja hiukkasten sekä fluidin muodostama kokonaisuutta voidaan kuvata yhdellä tiheydellä, jota harvemmat kappaleet kelluvat muodostuneen pedin pinnalla ja tiheimmät vajoavat. Tätä ilmiötä kutsutaan leijutukseksi. (Patil ja Kadam, 2012) Tässä työssä keskitytään kaasun ja kiinteiden hiukkasten muodostamiin systeemeihin.

Terminaalinopeus on riippuvainen sekä kaasun että kappaleen ominaisuuksista (Scala, 2013), eli toisin sanoen näiden väliset vastusvoimat riippuvat näiden molempien ominaisuuksista. Pallon muotoiselle kappaleelle vastusvoima F_D on Newtonin vastuslain mukaan muotoa (Hinds, 1999)

$$F_D = C_D \frac{\pi}{8} \rho_g d^2 U^2. \quad (2.1)$$

Yhtälössä C_D on vastuskerroin, ρ_g on kaasun tiheys, d on kappaleen halkaisija ja U on kappaleen ja kaasun välinen nopeus. Yhtälö on johdettu tilanteelle, missä viskoosivoimat ovat merkityksettömät suhteessa inertiaalivoimiin. Tätä aluetta, jossa niin kutsuttu Reynoldsin luku on suuri ($Re > 1000$), kutsutaan Newtonin alueeksi. Reynoldsin luku kuvaa fluidin inertiaalivoimien ja viskoosivoimien suhdetta ja on muotoa (Hinds, 1999)



Kuva 2.3 Kun fluidi virtaa kappaleen ohi, sen virtaviivat poikkeutuvat ja kappaleeseen kohdistuu virtausvastus F_D . Jos virtausnopeuden suunta on painovoimaa vastaan ja nopeus yhtäsuuri kuin kappaleen terminaalinopeus, vastusvoima sekä painovoima F_G kumoavat toisensa ja kappale leijuu virtauksessa. Mukailten Patil ja Kadam (2012).

$$Re = \frac{\rho_g U d}{\eta_g}. \quad (2.2)$$

Yhtälössä esiintyvä halkaisija on tilanteesta riippuvainen, esimerkiksi putkivirtauksen tapauksessa halkaisija on putken sisähalkaisija tai kuten tässä työssä fluidissa etenevän kappaleen halkaisija. Yhtälössä η_g on kaasun dynaaminen viskositeetti.

Vastuskerroin on vakio tietyllä muodolle, nopeudesta riippumatta, kun tilanne on Newtonin alueella. C_D on pallomaiselle kappaleelle tällöin noin 0,44. Alhaisilla Reynoldsin luvuilla vastuskerroin on riippuvainen nopeudesta, kun inertiaalivoimien merkitys vähenee. Stokes johti yhtälön tälle tilanteelle, eli pienen Reynoldsin luvun alueelle (Stokesin alue, $Re < 1$), ja se on muotoa (Hinds, 1999)

$$F_D = 3\pi\eta_g U d. \quad (2.3)$$

Yhdistämällä Yhtälöt 2.1 ja 2.3, voidaan vastuskertoimen arvoa Stokesin alueella arvioida, jolloin saadaan $C_D = 24/Re$. Newtonin ja Stokesin alueen väliin jää kuitenkin siirtymäalue ($1 < Re < 1000$), jossa C_D käyttäytyy seuraavasti (Hinds,

1999):

$$C_D = \frac{24}{Re}(1 + 0,15Re^{0,687}). \quad (2.4)$$

Nyt edellä mainittu kappaleen terminaalinopeus voidaan laskea. Kuten mainittu, kappaleen asettuessa terminaalinopeuteen on voimien summa nolla, eli

$$\sum F = F_D - F_G = 0. \quad (2.5)$$

Yllä olevassa yhtälössä F_G on painovoima. Näiden voimien lisäksi tilanteeseen vaikuttaa noste, mutta kaasussa sen merkitys on mitätön, eikä sitä ole välttämätöntä huomioida. Riippuen onko tilanteen Reynoldsin luku yleisellä vai Stokesin alueella, saadaan terminaalinopeudelle U_{TS} kaksi lauseketta:

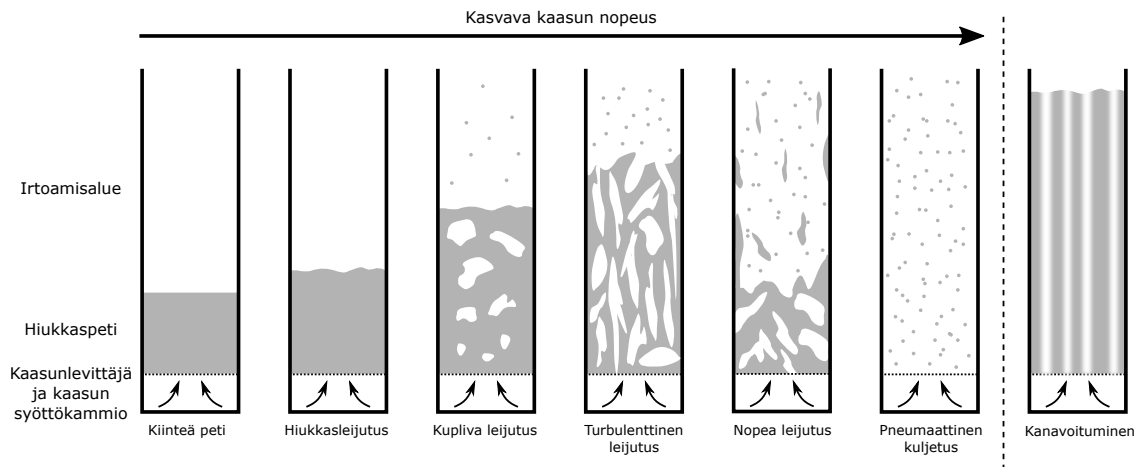
$$U_{TS,yleinen} = \sqrt{\frac{4\rho dg}{3C_D\rho_g}} \quad (2.6a)$$

$$U_{TS,Stokes} = \frac{\rho d^2 g}{18\eta_g} \quad (2.6b)$$

Yhtälöissä esiintyvä ρ on kappaleen tiheys. Alempi yhtälöistä pätee Stokesin alueella ja ylempi muualla. Nämä pätevät ainoastaan pyöreille kappaleille. Dynaaminen muototekijä ottaa huomioon muodon vaikutuksen ja se voidaan lisätä yllä olevien yhtälöiden nimittäjään. Muototekijä on yksinkertaisuudessaan suhde todellisen vastusvoiman ja ekvivalentilla tilavuushalkaisijalla (pallon halkaisija, jolla sama tilavuus kuin kyseisellä kappaleella) lasketun voiman välillä. Esimerkiksi tässä työssä käsiteltäviä kuituja voidaan käsitellä sylintereinä, joille keskimääräinen muototekijä saa arvon 1,43, kun kuidun pituuden ja halkaisijan suhde on 10. Tällaisen kuidun terminaalinopeus on siis merkittävästi alhaisempi kuin vastaavan tilavuuden omaavalla pallolla. (Hinds, 1999) Todellisuudessa leijupedissä vaadittava kokonaisvirtausnopeus eli vähimmäisnopeus leijutuksen aikaan saamiseksi on pienempi kuin pedin muodostamien hiukkasten terminaalinopeus. Tämä johtuu suuresta hiukkastiheydestä, joka saa aikaan virtausnopeuden kasvun näiden hiukkasten välissä. (Scala, 2013)

Leijupetikammioita voidaan käyttää sekä panosreaktoreina että jatkuvatoimisina (Patil ja Kadam, 2012). Tyypillinen leijupetikammio on rakenteeltaan vertikaalinen sylinteri ja se voidaan jakaa toiminnallisesti kolmeen komponenttiin, jotka on mer-

kitty Kuvaan 2.4 pystyakselille. Alimmaisena on kammio, johon kaasu syötetään, sekä kaasunlevittäjä. Kaasunlevittäjällä on suuri merkitys leijupedin toiminnan kannalta. Se varmistaa kaasun tasaisen jakautumisen koko leijupedin alalle ja toimii alustana hienojakoiselle hiukkasmateriaalille erityisesti kammion virtausten ollessa suljettuina. (Green ja Perry, 2008) Kaasujen syöttö kammioon voi olla jatkuvaa tai pulssitettua (Patil ja Kadam, 2012). Levittäjän yläpuolella on itse peti, jossa hienojakoinen materiaali ja kaasu muodostavat yhteisen faasin. Tämän yläpuolella on vielä niin kutsuttu irtoamisalue, jonne pedistä irronneet hiukkaset voivat vapaasti nousta. Tällä alueella voidaan muun muassa luokitella hiukkaset koon mukaan tai siellä voidaan ajaa reaktioita muun muassa kaasujen ja hiukkasten välillä. (Green ja Perry, 2008) Irtoamisalueen jälkeen kaasut kulkeutuvat kammion poistoon. Joissain tapauksissa poistossa käytetään apuna sykklonia, jos suuren virtausnopeuden vuoksi myös hiukkasia pääsee kulkeutumaan poistoon. Syklonilla hiukkaset saadaan erotettua kantokaasusta ja ne saadaan kerättyä talteen (jatkuvatoiminen leijupeti) tai palautettua prosessiin. Lisäksi hiukkasten tehokkaan leijutuksen varmistamiseksi voidaan käyttää mekaanisia apuvälineitä, kuten ravistimia, jotka täristävät koko leijupetikammiota ja edistävät erityisesti hankalien materiaalien leijutusta. Ravistimet toimivat usein 5 – 25 Hz taajuusalueella ja niiden amplitudi on muutamia millimetrejä. (Patil ja Kadam, 2012)



Kuva 2.4 Leijupeti voidaan jakaa kolmeen toiminnalliseen osaan (pystyakseli): kaasun-syöttö, hiukkaspeti ja irtoamisalue. Leijupedin käyttäytyminen riippuu sen läpi virtaavan kaasun nopeudesta. Tätä käyttäytymistä on kuvattu moodeilla (vaaka-akseli). Mukailten Green ja Perry (2008).

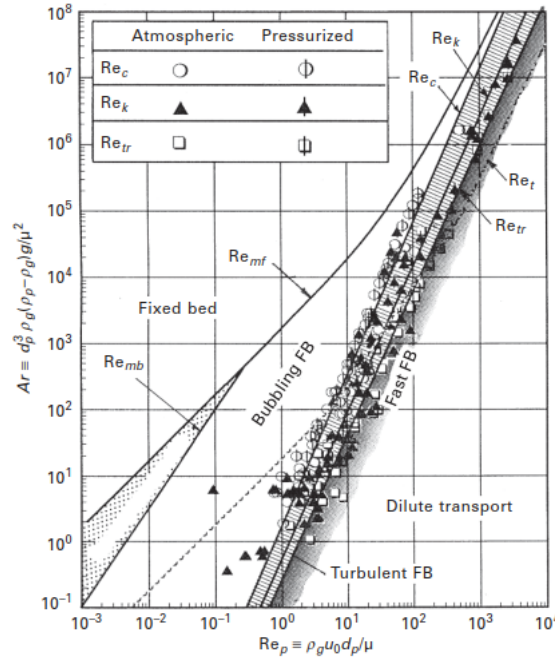
Leijupedin käyttäytyminen voidaan jakaa useaan erilaiseen moodiin, jotka ilmenevät kaasun virtausnopeuden muuttuessa. Nämä moodit on esitetty Kuvassa 2.4 (Green ja Perry, 2008). Kun virtausnopeus on alle fluidisaatiolle vaadittavan vähimmäisnopeuden, peti on kiinteä ja kaasu kulkee hiukkasten lomassa vaikuttamatta niiden

asentoon. Virtausvastuksen aiheuttama vastusvoima ei ole tällöin riittävän suuri kumoamaan painovoimaa eikä hiukkasten välisiä voimia, kuten van der Waals voimia. Kun virtausnopeutta kasvatetaan vähimmäisnopeuden yli, alkaa peti kasvaa ja sen tiheys laskea, ja saavutetaan homogeeninen leijutus. Tällöin virtaus on riittävä kumoamaan muut hiukkasiin vaikuttavat voimat. (Scala, 2013) Tätä moodia kutsutaan hiukkasleijutukseksi ja se on havaittavissa ainoastaan sopivalla hiukkaskoolla. Monessa tapauksessa tämä moodi jää väliin, ja kun vähimmäisvirtausnopeus saavutetaan, peti muuntuu suoraan kuplivan leijutuksen moodiin, jossa pedin sisään muodostuu ilmataskuja. (Green ja Perry, 2008) Ilmataskut kasvavat ja hajoavat pedissä saaden aikaan hiukkasten voimakkaan sekoittumisen. Pedistä alkaa tällä alueella irrota pieniä hiukkasia, jotka kulkeutuvat virtauksen mukana leijupedin irtoamisalueelle ja mahdollisesti kammiosta ulos. Hiukkasten irtoaminen kiihtyy suuremmilla virtauksilla. Leijupedeissä, jotka toimivat tässä moodissa tai vielä suuremmilla virtauksilla, on usein sykloni. Kun virtausnopeutta kasvatetaan edelleen, siirrytään turbulenttisen leijutuksen moodiin. Kuplien hajoaminen on voimakasta ja niiden muodostumista ei pysty havaitsemaan. Kuplat yhtyvät nopeasti ketjuiksi ja hajoavat, jolloin kaasu virtaa näitä hetkellisiä kanavia pitkin suurella nopeudella ja samalla pedille ominainen selkeä pinta häviää. (Scala, 2013) Kun edelleen siirrytään suurempiin virtausnopeuksiin, siirrytään kulkeutumismoodiin, joka voidaan jakaa edelleen nopeaan leijutukseen ja pneumaattiseen kuljetukseen (Green ja Perry, 2008). Näillä alueilla suuriakin hiukkasten muodostamia ryppäitä kulkeutuu virtauksen mukana irtoamisalueelle ja ulos kammiosta. Molemmilla alueilla pedin tiheys on alhainen. (Scala, 2013) Lisäksi on tunnistettu joitakin epästabiileja tai hiukkasten ominaisuuksista johtuvia moodeja, kuten kanavoituminen. Kanavoitumisessa petiin muodostuu yhtenäisiä kanavia alkaen kaasunlevittäjältä ja yltäen pedin läpi, jolloin kaasu virtaa hiukkasten ohi. Tämä tapahtuu tyypillisesti, kun hiukkasten väliset koheesivoimat ovat suuria, mikä aiheuttaa hiukkasten aggregoitumista. (Green ja Perry, 2008) Erityisesti hiukkasten muodolla (Scala, 2013) ja koolla on tähän vaikutusta (Green ja Perry, 2008).

Kuvassa 2.5 on kaavio, jolla voidaan arvioida, missä moodissa leijupeti operoi (Horio, 1997). Tähän tarvitaan Reynoldsin lukua, joka on esitetty Yhtälössä 2.2 sekä Arkhimedein lukua Ar , joka on seuraavaa muotoa (Scala, 2013):

$$Ar = \frac{d^3 \rho_g (\rho - \rho_g) g}{\eta_g^2}. \quad (2.7)$$

Leijupetitekniikkaa käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla, kuten lääke-, ruoka- ja kemianteollisuudessa sekä energiantuotannossa (Green ja Perry, 2008). Se tarjoaa tasaiset lämpötilaolosuhteet sekä korkean massan- ja lämmönsiirtonopeuden. Lisäk-



Kuva 2.5 Kuvaaja, jonka avulla leijupedin moodia voidaan arvioida, kun tunnetaan leijutettavien hiukkasten sekä kaasun ominaisuudet, (Horio, 1997).

si sekoittuminen kaasun ja hiukkasten välillä sekä eri hiukkasmateriaalien välillä on tehokasta. Lääketeollisuudessa ja ruokateollisuudessa käyttö keskittyy materiaalien kuivaamiseen sekä rakeistamiseen. (Patil ja Kadam, 2012) Kemiaanprosesseista tärkeimpinä ovat katalyyttinen krakkaaminen bensiinin tuotannossa sekä polyetyleenin ja polypropyleenin katalysoitu valmistus kaasufaasissa. Energiantuotannossa leijupetiteknikkaa käytetään kiinteiden polttoaineiden, kuten hiilen ja biomassan polttoprosesseissa. Muita sovelluskohteita ovat kappaleiden jauhepinnoitukset ja lämpökäsittelyt. (Scala, 2013) Muun muassa metallikappaleita on pinnoitettu muovilla 'kastamalla' ne kuumina leijupetiin, jossa hiukkaset ovat termoplastista muovia (Green ja Perry, 2008).

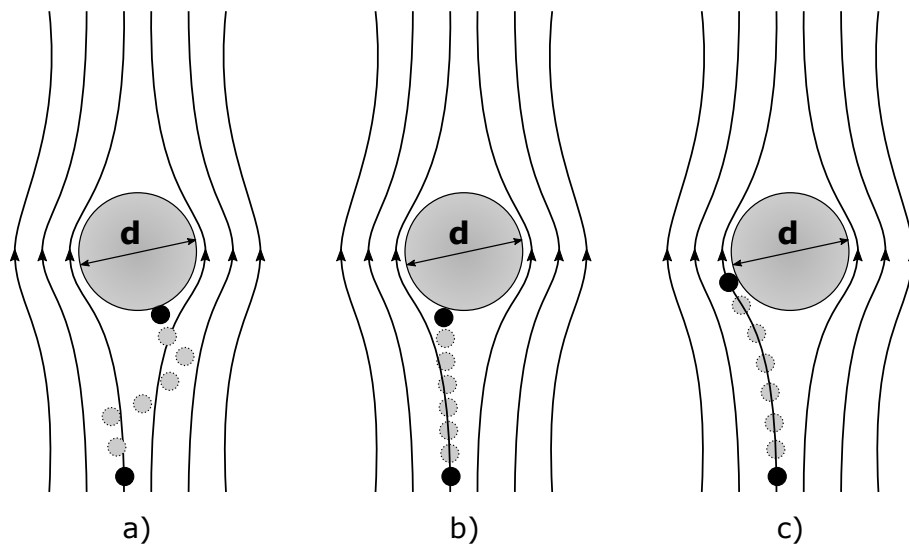
Leijupetiä on käytetty myös hiukkasten pinnoittamiseen. Tämä on toteutettu yhdistämällä leijupetiteknikkaa muun muassa kemialliseen kaasufaasipinnoitukseen (Gerdes et al., 2006) sekä atomikerroskasvatukseen (van Ommen et al., 2012). Näillä menetelmillä tavoitteena on saada aikaiseksi tasainen pinnoitekerros heterogeenisellä nukleaatiolla suoraan kaasufaasista hiukkasten pintaan. Gerdes et al. (2006) mainitsevat ongelmaksi kuitenkin homogeenisen nukleaation, jossa reaktiokaasut reagoivat ja muodostavat nanohiukkasia. Nämä nanohiukkaset kulkeutuvat kammiosta pois virtauksen mukana tai deponoituvat seinämiin. Toisaalta ne saattavat myös kulkeutua pinnoitettavien hiukkasten pintaan, tehden pinnoitekerroksesta epätasalaatuisen.

Tämä on hyvin lähellä tämän työn tarkoitusta. Toisin kuin Gerdes et al. (2006), tässä työssä tuotetaan tarkoituksella nanohiukkasaerosoli, josta nanohiukkasten halutaan siirtyvän käsiteltävien kuitujen pintaan.

2.3 Aerosolihiukkaset

Aerosolilla tarkoitetaan kiinteiden tai nestemäisten hiukkasten ja kaasun muodostamaa systeemiä. Hiukkasten koko vaihtelee laajalla alueella muutamasta nanometrillä jopa sataan mikrometriin. Aerosolihiukkasia on runsaasti ympäristössä ja niitä syntyy luonnostaan että ihmisen toiminnan seurauksena. (Hinds, 1999) Niitä tuotetaan myös tarkoituksella, kuten tässä työssä. Aerosolisynteesin menetelmillä on mahdollista tuottaa hienojakoista nanojauhetta, jota voidaan käyttää muun muassa pinnoitustarkoituksissa (Mäkelä et al., 2017).

Tässä työssä on tavoitteena kerätä kuitumaisen raaka-aineen pinnalle nanohiukkasia aerosolista leijupetikammiossa. Tärkeimmät mekanismit aerosolihiukkasten deponitioon, eli poistumaan kaasusta, ovat Kuvassa 2.6 esitetyt Brownin liike, interseptio sekä impaktio. Ne esiintyvät myös tässä työssä hyödynnettyjen suodatuksen ja kaappauksen teorioiden taustalla. Teoriat esitellään myöhemmin luvussa 4, jossa kuvataan työssä tehty laskennallinen malli prosessin keräystehokkuuden arviointiin. Tässä kappaleessa keskitytään deponitio mekanismien esittelyyn. Lisäksi esitellään hiukkasen ja kuidun väliseen adheesioon vaikuttavat tekijät.



Kuva 2.6 Pääasialliset aerosolihiukkasten deponitio mekanismit: a) Brownin liike, b) impaktio ja c) interseptio.

2.3.1 Aerosolihiukkasten depositiomekanismit

Alle 100 nm hiukkasille yksittäisten hiukkasten Brownin liikkeeseen perustuva terminen diffuusio on pääasiallinen kulkeutumis- ja depositiomekanismi kaasufaasissa. Brownin liikkeen aiheuttaa kaasumolekyylien epäsäännöllinen törmäily hiukkasen pintaan. Se saa aikaan diffuusion eli hiukkasten nettoliikkeen korkeammasta hiukkaspitoisuudesta matalampaan. Hiukkasen diffuusio-ominaisuuksia kuvataan diffuusiokertoimella D , joka voidaan laskea tietylle hiukkaskoolle seuraavasti (Hinds, 1999):

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta_g d_p}. \quad (2.8)$$

Yhtälössä d_p on hiukkasen halkaisija eli hiukkaskoko, k on Boltzmannin vakio, T on lämpötila ja C_c on Cunninghamin liukukorjauskerroin. Cunninghamin liukukorjauskerroin on muotoa (Hinds, 1999)

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d_p} \left[2,34 + 1,05 \exp\left(-0,39 \frac{d_p}{\lambda}\right) \right], \quad (2.9)$$

jossa λ on kaasumolekyylin keskimääräinen vapaamatka. Vapaamatka on NTP-olosuhteissa (Normal Temperature and Pressure, normaalilämpötila ja -paine) noin 66 nm.

Vaikka aerosolihiukkanen pystyy liikkuvuutensa puolesta seuraamaan virtaviivoja kappaleen ohi, Brownin liike saa aikaan sen poikkeutumisen virtaviivalta ja saattaa johtaa törmäykseen kappaleen kanssa. Tämä on esitetty Kuvassa 2.6 a). Yhtälöstä 2.8 nähdään, että diffuusiokertoimen suuruuteen vaikuttaa suoraan verrannollisesti lämpötila ja kääntäen verrannollisesti hiukkasen koko. Suuri diffuusiokerroin tarkoittaa voimakasta kulkeutumista, joten pienillä hiukkasilla Brownin liikkeestä johtuva poistuma on suuria hiukkasia tehokkaampaa.

Kuten Kuvissa 2.3 ja 2.6 on esitetty, virtaviivat kaareutuvat kappaleen ympärillä. Aerosolihiukkanen, joka ei inertiansa vuoksi pysty seuraamaan näitä virtaviivoja, törmää kappaleeseen. Aerosolihiukkasen poikkeama virtaviivalta inertiansa vuoksi on esitetty Kuvassa 2.6 b). Impaktion vaikutusta depositioon kuvaa Stokesin luku Stk , joka on hiukkasen pysähtymismatkan S ja kappaleen koon d suhde. Se on muotoa (Hinds, 1999)

$$Stk = \frac{S}{d} = \frac{\rho_p d_p^2 C_c U}{18\eta_g d}. \quad (2.10)$$

Pysähtymismatka kuvaa aerosolihiukkasen kulkemaa matkaa, jonka aikana hiukkanen pysähtyy alkunopeudestaan paikallaan olevassa kaasussa, kaasun aiheuttaman vastusvoiman seurauksena. Se siis kuvaa aerosolihiukkasen kykyä reagoida virtauksen muutoksiin. Pysähtymismatka riippuu hiukkasen tiheydestä ρ_p , sen koosta, alkunopeudesta U sekä kaasun viskositeetista. Mitä suurempi Stokesin luku on, sitä suurempi on todennäköisyys impaktiolla. Näin ollen impaktio on todennäköistä, kun aerosolihiukkasia keräävä kappale on pieni tai hiukkasen ominaisuudet, kuten koko ja/tai tiheys ovat suuria. Impaktio onkin vallitseva mekanismi suurille, kooltaan yli 1 μm :n hiukkasille. (Hinds, 1999)

Interseptio muistuttaa impaktiota, mutta interseptiossa aerosolihiukkasen massalla ei ole merkitystä. Interseptiossa aerosolihiukkanen törmää kappaleen pintaan johtuen sen fyysisestä koosta. Joten, vaikka aerosolihiukkanen pystyy liikkuvuutensa perusteella seuraamaan virtaviivoja kappaleen ohi, se kuitenkin osuu kappaleeseen, jos sen keskipisteen etäisyys kappaleen pinnasta on pienempi kuin sen säde. (Hinds, 1999) Tämä on esitetty Kuvassa 2.6 c).

2.3.2 Hiukkasten adheesio

Aerosolihiukkasille on ominaista tarttua voimakkaasti pintaan sen kohdatessaan. Tämä ominaisuus erottaa ne suurista millimetrien kokoisista kappaleista, joiden tapauksessa adheesiovoimat ovat usein heikkoja, sekä kaasumolekyyleistä, jotka usein vain pomppaavat pinnalta takaisin kaasufaasiin suuren nopeutensa vuoksi. (Hinds, 1999)

Koska tämän työn tarkoituksena on kerätä nanohiukkaset aerosolista kuitujen pintaan, on riittävä adheesio hiukkasen ja kuidun pinnan välillä välttämätön. Lisäksi kuitujen jatkoprosessoinnin ja mahdollisten käytännön sovellusten kannalta on oleellista, etteivät hiukkaset irtoa kuiduista liian helposti, mikä voi johtaa kuitumateriaalin aktiivisuuden laskuun. Lisäksi nanohiukkaset voivat kulkeutua ympäristöön ja eläviin organismeihin, joissa niiden vaikutuksia ei vielä tunneta riittävän hyvin.

Merkittävimmät vaikuttavat voimat ovat van der Waals -voimat, sähköinen voima ja kapillaarikondensaation aiheuttama voima, jotka ovat pääasiassa attraktiivisia voimia. Näistä voimista muodostuu hiukkasten ja pinnan välinen adheesio, joka on riippuvainen sekä hiukkasen että pinnan ominaisuuksista ja ympäristön olosuhteista.

Kemialliset sidokset eivät usein ole merkityksellisiä adheesioon kannalta, sillä pinnoille adsorboitunut vesi ja orgaaniset molekyylit usein estävät sidosten syntymisen. (Hinds, 1999)

Van der Waals -voimat ovat lähtöisin hetkellisistä atomin elektroniverhon muutoksista, jotka aiheuttavat hetkellisen varausjakauman. Tällainen varausjakauma indusoi viereisiin atomeihin vastaavanlaisen jakauman ja näin vuorovaikutus välittyy ympäristöön ja saa aikaan paikallisia, varauskeskittymien muodostamia dipoleja. Kun kaksi kappaletta tuodaan lähekkäin, dipoli indusoi läheiseen kappaleeseen vastaavan dipolin, jolloin näiden välillä vallitsee sähköinen attraktiivinen voima. Vuorovaikutus riippuu voimakkaasti kappaleiden välisestä etäisyydestä ja niiden välisestä vuorovaikutusalasta. (Hinds, 1999)

Jos pintaan tarttuva hiukkanen omaa varauksen, se aiheuttaa dipolin tapaan pintaan yhtä suuren, mutta vastakkaismerkkisen varauksen, jonka seurauksena pinnan ja hiukkasen välillä vaikuttaa sähköinen voima. Voiman suuruus riippuu voimakkaasti varauksen suuruudesta ja kappaleiden välisestä etäisyydestä. Sähköisellä voimalla on merkitystä usein ainoastaan eristävien materiaalien tapauksessa, sillä varausten siirtyminen hiukkasen ja pinnan välillä johtaa varausten neutraloitumiseen ja voiman heikkenemiseen ajan myötä. (Hinds, 1999)

Suhteellisen kosteuden ollessa korkea, vesi kondensoituu hiukkasen ja pinnan väliseen kapillaarirakoon. Veden (tai muun nesteen) pintajännitys aiheuttaa hiukkasen ja pinnan välille attraktiivisen voiman. Voiman suuruus riippuu erityisesti suhteellisen kosteuden alhaisilla arvoilla voimakkaasti kontaktipintojen karheuksista ja niiden kaarevuuksista. (Hinds, 1999)

Hiukkasten kiinnittymistä erilaisiin substraatteihin on yritetty parantaa moninainen menetelmin. Vaikka tässä työssä ei hiukkasten ja kuitujen väliseen adheesioon kiinnitetä huomiota, seuraavaksi esitellään muutamia tutkittuja menetelmiä, joilla hiukkasten ja luonnonkuitumateriaalien väliseen adheesioon on pyritty vaikuttamaan. Nanohiukkasten synteesi ja materiaalien käsittely näillä hiukkasilla on toteutettu usein nestefaasissa. Näin on myös seuraavissa esimerkeissä, mutta menetelmiä voidaan pyrkiä soveltamaan myös kaasufaasissa tapahtuvaan käsittelyyn.

Adheesioon parantaminen vaatii kuitujen ja/tai hiukkasten pinnan käsittelyä. Hopeahiukkasten adheesioon lisäämiseksi kuitujen pintoja on käsitelty muun muassa plasmalla, jolla saadaan tuotettua uusia aktiivisia funktionaalisia ryhmiä kuitujen pintaan. Myös kemiallisilla menetelmillä, kuten kiinnittämällä happoja kuitujen pintaan, saadaan lisättyä varautuneita funktionaalisia ryhmiä kuitujen pintaan, mikä kasvattaa sähköistä voimaa hiukkasen ja kuidun pinnan välillä. (Simončič ja Kle-

menčič, 2016) Myös hiukkasten pintaan voidaan kiinnittää varauksellisia ryhmiä, kuten negatiivisia sitruunahapporyhmiä. Jos kuitujen pintaan vielä luodaan vastakkaismerkkisiä varauksia, saadaan aikaan voimakas sähköinen voima. (Dong ja Hinestroza, 2014) Voimakkaampi kiinnittyminen saadaan kuitenkin aikaan kemiallisten sidosten avulla. Park et al. (2012) muokkasivat kuitujen pintaa kiinnittämällä siihen rikkiä sisältäviä tioli-ryhmiä (-S-H). Vahva kovalenttinen sidos muodostuu hiukkaseen ja tioli-ryhmän rikin välille (-S-Ag), kun hopeahiukkanen vuorovaikuttaa kuidun kanssa.

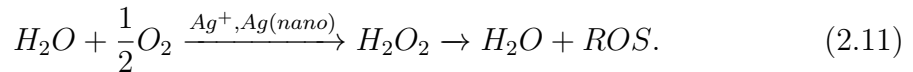
Fotokatalyyttisten oksidihiukkasten, kuten titaanidioksidihyökkästen, kiinnittämiseen luonnonkuituihin on käytetty samankaltaisia menetelmiä kuin hopeahiukkasten kanssa. Yuranova et al. (2007) tutkivat titaanidioksidihyökkästen kiinnittämistä plasma- ja UV-aktivoituihin luonnonkuituihin. Menetelmät tuottavat kuitujen pintaan negatiivisesti varautuneita ryhmiä, jolloin titaanidioksidin positiivisten titaani-ionien (Ti^{4+}) ja näiden ryhmien välillä vaikuttaa sähköinen voima. Kuten edellä, myös titaanidioksidihyökkästen kiinnittämiseen on hyödynnetty kemiallista kuidun pinnan muokkaamista. Muun muassa Karimi et al. (2010) ovat kiinnittäneet kuidun pintaan moniarvoisia karboksyylihappoja. Titaanidioksidin ja karboksyyli-ryhmän välillä on osoitettu olevan voimakas vuorovaikutus (Dhananjeyan et al., 2001).

2.4 Antibakteerisuus

Antibakteerisuudella tarkoitetaan bakteereja tappavaa tai niiden lisääntymistä estävää toiminnallisuutta (O’Toole, 2003). Tämän työn tavoitteena on valmistaa antibakteerista sellukuitua, funktionalisoimalla ne hopea-, sinkkioksi- ja titaanidioksidinahiukkasten avulla. Näiden materiaalien antibakteerisuus perustuu kemialliseen vuorovaikutuksen hiukkasten ja bakteerien välillä, mutta niiden mekanismeissa on eroja. Hopea vaikuttaa suoraan kemiallisesti bakteerien kanssa, mutta edellä esitetyt oksidit ovat fotokatalyyttisiä materiaaleja, joiden kemiallinen aktiivisuus perustuu sähkömagneettisen säteilyn, usein näkyvän valon tai ultravioletinvalon, tuottamaan aktivaatioon. Seuraavaksi esitellään tarkemmin hopean sekä fotokatalyyttisten oksidien vuorovaikutusmekanismit bakteerien kanssa.

Hopea (*Ag*) on myrkyllistä useille mikro-organismeille, joita ovat esimerkiksi bakteerit, virukset, levät ja homeet. Täyttä varmuutta hopean vaikutusmekanismista ei ole, mutta hopean antibakteerisuuden on havaittu johtuvan hopeaionien (Ag^+) ja pienten alle 10 nm hopeanahiukkasten vapautumisesta. Nämä vuorovaikuttavat bakteerien soluseinämän kanssa ja kykenevät myös läpäisemään sen, jolloin ne pystyvät vuorovaikuttamaan myös bakteerin sisäisten entsyymien sekä DNA:n

kanssa. Vuorovaikutuksen seurauksena bakteerille välttämättömät fysiologiset toiminnot, kuten nukleiinihappojen synteesi ja solukalvojen läpäisy heikenevät. Lisäksi DNA:han sitoutuneet hopeaionit estävät bakteeria lisääntymästä. Jos läsnä on hapetta ja vettä, hopeaionit ja -nanohiukkaset kykenevät toimimaan katalyytteinä ja näin edistämään reaktiivisten happiyhdisteiden (ROS, engl. Reactive Oxygen Species) muodostumista. Suuri määrä näitä yhdisteitä aiheuttaa bakteereille oksidatiivisen stressin, joka vaurioittaa muun muassa bakteerin lipidejä, DNA:ta ja proteiineja. Niiden muodostuminen tapahtuu seuraavasti (Simončič ja Klemenčič, 2016):



Hopean antibakteerisuus kasvaa hopean massapitoisuuden kasvaessa, mutta siihen vaikuttaa myös hiukkasten koko ja muoto. Koon pienentyessä hiukkasten ominaispinta-ala kasvaa, mikä lisää vuorovaikutuspinta-alaa bakteerien ja hiukkasten välillä sekä mahdollistaa tehokkaamman hopeaionien vapautumisen. (Simončič ja Klemenčič, 2016)

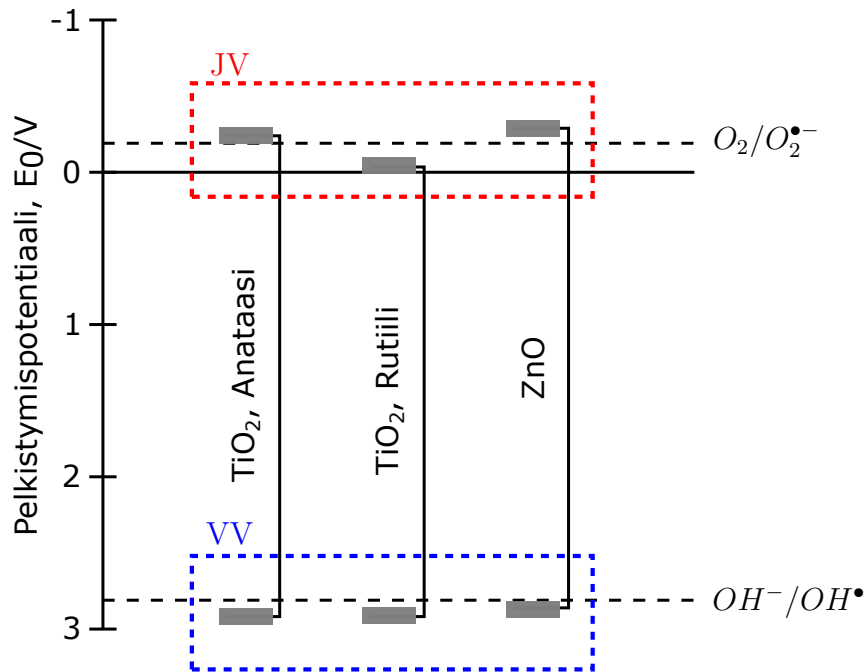
Sinkkioksidi (ZnO) ja titaanidioksidi (TiO_2) ovat puolijohteita, joiden vyöaukko (bandgap) on hieman yli 3 eV (Ibănescu et al., 2014). Tämä tarkoittaa, että tätä energieettisemmät fotonit, tai toisin sanoen aallonpituudeltaan hieman alle 400 nm oleva valo kykenee virittämään elektronin materiaalin valenssivyöltä sen johtavuusvyölle. Titaanidioksidin tapauksessa valenssivyön muodostavat hapen 2p orbitaalit ja johtavuusvyön titaanin 3d orbitaalit. Virittymisessä syntyy niin kutsuttu elektroniaukko-pari, kun korkeampaan energiatilaan virittyvä elektroni (e^-) jättää jälkeensä efektiivisesti positiivisen aukon (h^+) valenssivyölle. Johtavuusvyön elektronit ovat tehokkaita pelkistäjiä ja muodostavat ympäristön hapen kanssa reagoidessaan reaktiivisia happiyhdisteitä, kuten superoksidiradikaaleja ($O_2^{\bullet-}$). Samalla valenssivyön hapettavat aukot tuottavat veden kanssa reagoidessaan hydroksyyli-radikaaleja (OH^\bullet) ja vetyioneja. Näiden radikaalien muodostus fotokatalyytin vaikutuksesta on esitetty Yhtälöissä 2.12a-c. (Nikkanen, 2016)



Yhtälöissä esiintyvä $h_p v$ kuvaa fotonin materiaaliin tuomaa energiaa. Radikaalit

ovat pääasiainen syy fotokatalyyttisten materiaalien antibakteeriseen aktiivisuuteen ja kuten edellä on mainittu, ne vaurioittavat useita bakteerin rakenteelle oleellisia molekyyliä. ROS:et hajoittavat bakteerin lipideistä ja proteiineista muodostuvan solukalvon, minkä jälkeen ne kykenevät vuorovaikuttamaan solun sisällä muun muassa DNA:n kanssa. Lopulta solun sisäinen materiaali vapautuu vaurioituneesta solukalvosta ympäristöön ja solu kuolee. (Ganguly et al., 2018)

Jotta johtavuusvyön elektronit kykenevät reagoimaan hapen kanssa, tulee johtavuusvyön elektronien pelkistyspotentiaalin olla negatiivisempi kuin hapen potentiaalin kyetäkseen pelkistämään hapen. Samoin valenssivyön aukkojen pelkistyspotentiaalin tulee olla positiivisempi kuin hydroksyyli-ionin potentiaali, jotta aukko pystyy hapettamaan sen hydroksyyliiradikaaliksi. Kuvassa 2.7 nähdään, miten hapen ja hydroksyyli-ionin potentiaalit sekä titaanidioksidin ja sinkkioksidin valenssi- ja johtavuusvyöiden potentiaalit sijoittuvat toistensa suhteen. (Ola ja Maroto-Valer, 2015; Ganguly et al., 2018; Zhang et al., 2007)



Kuva 2.7 Työssä valmistettujen fotokatalyyttisten puolijohdemateriaalien vyöaukot ja vyöt suhteessa vaadittaviin pelkistyspotentiaaleihin. Kuvaajassa JV tarkoittaa johtavuusvyötä ja VV vastaavasti valenssivyötä. Rutiilin JV:n potentiaali ei ole riittävän negatiivinen reagoidakseen hapen kanssa. Mukailten Ola ja Maroto-Valer (2015), Ganguly et al. (2018) ja Zhang et al. (2007)

Fotokatalyyttisten materiaalien aktiivisuuteen vaikuttaa erityisesti hiukkaskoko. Lisäksi fotokatalyyttiset materiaalit, kuten titaanidioksidi, ovat kiteisiä materiaaleja ja niiden ominaisuudet ovat riippuvaisia kidemuodosta. Titaanidioksidilla on kolme

tyypillistä kidemuotoa, anataasi, rutiili ja brookiitti. Näiden vyöaukot vaihtelevat välillä 3 – 3.2 eV. Vaikka rutiililla on näistä alhaisin vyöaukko, se on anataasia huonompi fotokatalyytti. Tähän ovat syynä suurempi rekombinaatiotodennäköisyys sekä virittyneiden elektronien alhaisempi pelkistyspotentiaali suhteessa anataasiin, mikä nähdään myös Kuvassa 2.7. Rekombinaatiolla tarkoitetaan Yhtälössä 2.12a esitetyn virittymisreaktion vastareaktiota, jossa virittynyt elektroni palautuu valenssivyölle (virittynyt elektroni ja aukko yhdistyvät) ja virityksen energia vapautuu ympäristöön. Hiukkaskoko vaikuttaa aktiivisuuteen samoin kuin hopean tapauksessa. Pienempi hiukkaskoko kasvattaa ominaispinta-alaa, joten pienemmällä hiukkaskoolla saavutetaan korkeampi aktiivisuus, jos fotokatalyyttisen materiaalin määrä on vakio. Tosin hyvin pienillä vain muutaman nanometrin hiukkasilla vyöaukko alkaa kasvaa, jolloin virittymiseen vaaditaan alhaisemman aallonpituuden valoa. (Nikkanen, 2016)

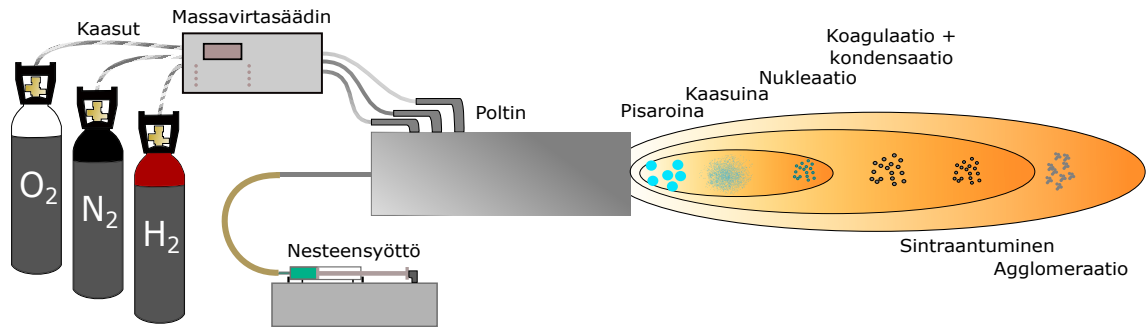
3. KOKEELLISET MENETELMÄT

Tässä luvussa esitellään näytteiden valmistuksen ja analysoinnin kannalta oleelliset menetelmät sekä laitteet. Luvun alussa keskitytään aerosolisynteesiin sekä työssä rakennettujen leijupetikammioiden rakenteeseen ja toimintaan. Analyysimenetelmäkappale kuvailee lyhyesti aerosolin sekä kuitujen karakterisoinnissa käytetyt menetelmät.

3.1 Aerosolisynteesi

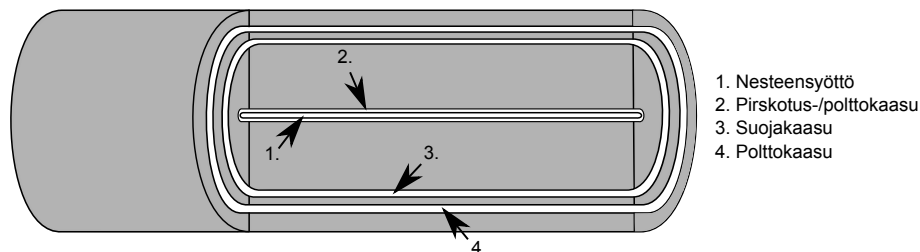
Nanohiukkasten tuottamiseen käytettiin tässä työssä nesteliekkiruiskutusta, LFS (*Liquid Flame Spray*). LFS on Tampereen teknillisessä korkeakoulussa (nyk. Tampereen teknillinen yliopisto, TTY) 1990-luvulla kehitetty ja vuonna 1997 patentoitu aerosolisynteesimenetelmä. Se kuuluu niin kutsuttuihin spraypyrolyysimenetelmiin ja muistuttaa läheisesti termistä ruiskutusta (Tikkanen, 1999), jossa jauheena tai kiinteänä tankona oleva lähtömateriaali ruiskutetaan korkealla nopeudella substraatille sulina tai puolisolina pisaroina. (Miller ja Florczykowski, 2018) Toisin kuin termisessä ruiskutuksessa, jossa nanohiukkaset ovat haitallinen sivutuote, LFS:llä pyritään tuottamaan ainoastaan nanohiukkasia. Lisäksi LFS:ssä käytetään kiinteiden lähtöaineiden sijaan nestemäistä prekursoriliuosta, jossa haluttu lähtöaine on liuotettu liuottimeen. Nanohiukkasten tuotto kyseisessä menetelmässä perustuu haihtumis-tiivistymis-ilmiöön. (Tikkanen, 1999) Hiukkasten muodostuminen kaasusta saadaan aikaan höyryn supersaturaatiolla, joka johtaa hiukkasten nukleatioon. Supersaturaatiotila saavutetaan höyryn jäähtymisen ja höyryssä mahdollisesti tapahtuvien kemiallisten reaktioiden kautta, jos reaktioilla muodostuneet yhdisteet omaavat alhaisen höyrynpaineen. (Kruis et al., 1998)

LFS-laitteiston komponentit ja toimintaperiaate on esitetty periaatteellisessa piirroksessa Kuvassa 3.1. Laitteisto koostuu poltto- ja suojakaasuista, kaasujen massavirtasäätimestä, nesteensyöttölaitteistosta sekä polttimesta (Tikkanen et al., 1997). Polttimen rakenne on oleellinen laitteiston toiminnan kannalta ja siitä on esitetty tarkempi piirros Kuvassa 3.2. Polttimessa on keskimmäisenä nesteensyöttökanava (1) ja sitä ympäröi useat kaasukanavat (2-4). Nesteensyöttökanavan ympäriltä syötetään



Kuva 3.1 Periaatteellinen piirros LFS-laitteistosta ja hiukkasten muodostumisesta liekin eri kohdissa.

toinen polttokaasuista, jonka tehtävänä on palamisen lisäksi pirsottaa prekursoriliuos noin mikrometrin kokoisiksi pisaroiksi liekkiin (Tikkanen et al., 1997). Pienellä pisarakoolla varmistetaan prekursorin täydellinen haihtuminen liekissä (Tikkanen, 1999). Seuraavaksi uloimmasta kanavasta (3) voidaan syöttää inerttiä kaasua, kuten typpeä, jonka tarkoituksena on pitää liekki irti polttimen kärjestä (Aromaa et al., 2007). Toinen polttokaasuista syötetään uloimmasta kanavasta (4) tai vaihtoehtoisesti kanavasta (3), jos typpeä ei käytetä. Polttokaasuina käytetään vetyä ja happea, joista pirskotuskaasuna käytetään usein vetyä.

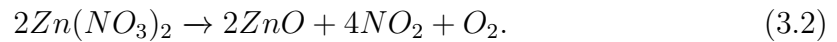
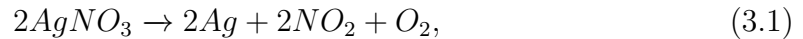


Kuva 3.2 Periaatteellinen piirros LFS-polttimen rakenteesta. Polttimessa on tyypillisesti kolme tai neljä kanavaa. Suojakaasukanava 3. ei ole välttämätön. Mukailten Aromaa et al. (2007).

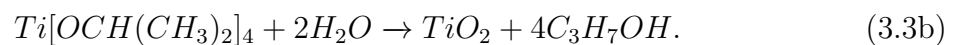
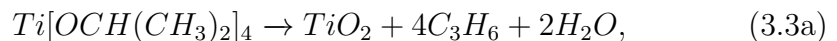
Hiukkasten muodostuminen liekissä tapahtuu Kuvassa 3.1 esitetyllä tavalla. Turbulenttiin liekkiin pirskotetuista pisaroista haihtuu ensin liuotin ja tämän jälkeen lähtöaine. Syntyneessä höyryssä tapahtuu reaktioita, kuten terminen hajoaminen sekä hydrolyysi. (Aromaa et al., 2007) Kuten edellä on esitetty, syntyy supersaturaatiotila, kun syntyneet yhdisteet omaavat alhaisen höyrynpaineen ja/tai kun höyry kulkeutuu liekin viileämpiin osiin ja sen ulkopuolelle. Tällöin höyrystä syntyy homogeenisella nukleaatiolla hiukkasia, jotka ovat kooltaan pieniä ja muodoltaan pyöreitä (Tikkanen, 1999). Näitä kutsutaan myös primäärihiukkasiksi. Hiukkasten kokojakauma ja muoto kuitenkin muuttuvat edelleen koagulaation, kondensaation,

sintraantumisen ja agglomeraation vaikutuksesta (Aromaa et al., 2007). Lopullinen hiukkaskokojakauma sisältää yksittäisiä primäärihiukkasia sekä eri kokoisia ja muotoisia useasta primäärihiukkasesta muodostuneita hiukkasia (Tikkanen, 1999). Edellä kuvattua hiukkasmuodostumista kutsutaan kaasu-hiukkan -muuntumaksi. Prosessi ei kuitenkaan aina etene edellä kuvatulla tavalla, vaan myös neste-kiinteä -muuntuma on mahdollinen, jos lähtöaine ei höyrysty täydellisesti. Tällöin jäljelle jääneestä aineesta syntyy huomattavasti kaasu-hiukkan -muuntumaa suurempia residuaalihiukkasia. (Keskinen, 2007)

Tässä työssä valmistettiin LFS:llä hopea-, titaanidioksidi- ja sinkkioksidihiuksia. Lähtöaineina näille materiaaleille käytettiin hopeanitraattia, titaanitetrakisopropoksidia (TTIP) ja sinkkinitraattia. Hopeanitraatin (Lara et al., 2015) ja sinkkinitraatin (Campbell, 1977) termistä hajoamista voidaan kuvata seuraavilla yhtälöillä:



Kuten reaktioyhtälöistä nähdään, hopeanitraatin hajoamisessa muodostuu pelkistynyttä hopeaa ja sinkkinitraatin hajoamisessa sinkkioksidia. TTIP:n reaktiot titaanidioksidiksi tapahtuvat termisen hajoamisen (Courtecuisse et al., 1996) sekä hydrolyysin kautta (Qourzal et al., 2004). Näitä voidaan kuvata seuraavilla yhtälöillä:



Ylempi yhtälöistä vastaa termistä hajoamista ja alempi hydrolyysiä. Molemmissa yhtälöissä on esitetty, että reaktiotuotteisiin jää hiilivetyjä. Liekissä nämä hiilivedyt kuitenkin palavat vedeksi ja hiilidioksidiksi, koska liekissä ja sen ympäristössä on läsnä happea.

3.2 Leijupetireaktorit

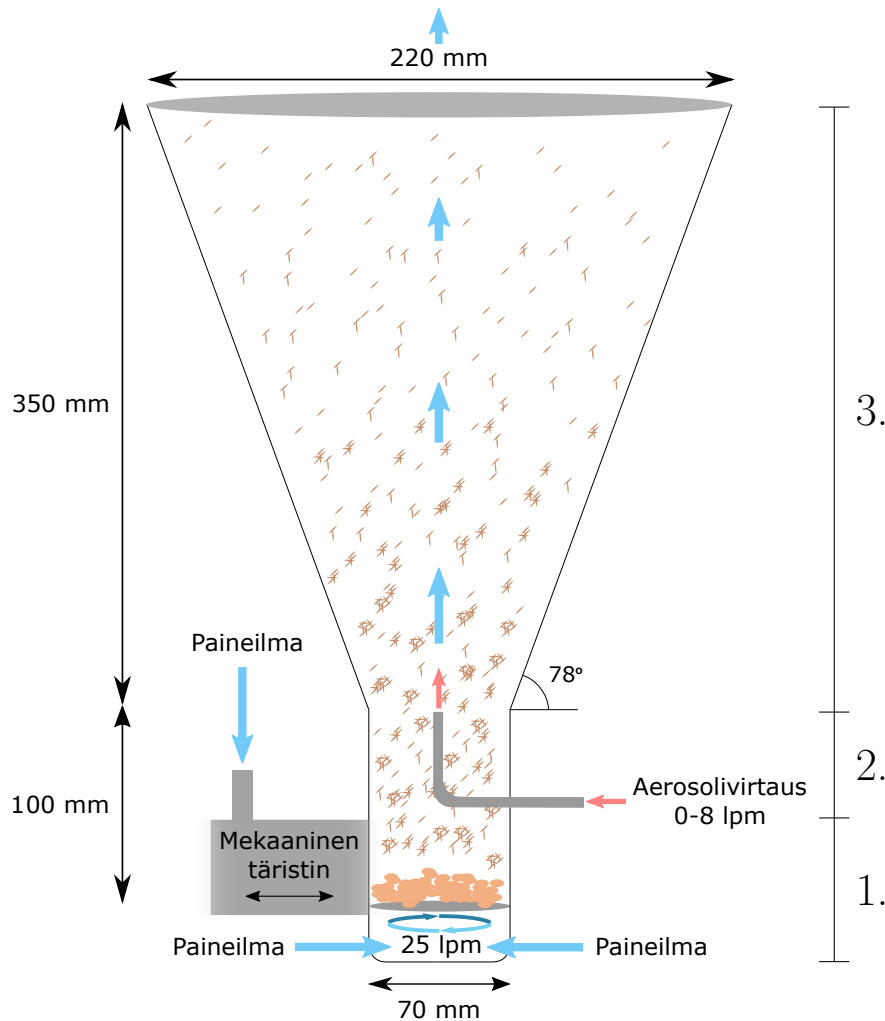
Työssä suunniteltiin ja rakennettiin kaksi leijupetireaktoria. Ensimmäinen prototyyppi oli niin kutsuttu pieni leijupeti, jonka seuraava versio oli kertoimella kaksi skaalattu suuri leijupeti. Näiden reaktoreiden rakenne ja toiminta on kuvattu seuraavissa kappaleissa.

3.2.1 Pieni leijupeti

Tässä työssä käytettiin kartiomaista ylöspäin levenevää leijupetikammiota, jollaista käytetään usein lääketieteellisyydessä. Kartiomainen muotoilu saa aikaan virtausnopeuden laskun kuljettaessa kammiossa ylöspäin, jolloin kuitupedin kohdalla on mahdollista ylläpitää korkeampaa virtausnopeutta kuin kammion poistossa. Näin saavutetaan materiaalin parempi sekoittuminen menettämättä materiaalia poistoon. (Khanna, 2008)

Leijupedin ensimmäinen prototyyppi yhdistää sylinterimäisen alaosan ja kartiomaisen yläosan. Sen rakenne ja mitat on esitetty periaatteellisessa piirroksessa Kuvassa 3.3. Kammio on puoliavoin, eli ilma pääsee vapaasti virtaamaan kammion läpi, mutta prosessoitava kuitumateriaali pysyy kammiossa pohjaviiran ja kammion päällä olevan suodatinkankaan välissä. Laitteen kartio on valmistettu polykarbonaatista, pohjaosa on polypropeenaa ja aerosolin syöttöputki terästä. Laitteen kokonaiskorkeus on noin 470 mm, sylinterimäisen alaosan halkaisija on noin 70 mm ja kartion halkaisija on leveimmillään noin 220 mm. Leijupeti voidaan jakaa toiminnaltaan kolmeen osaan, jotka on myös merkitty kuvaan. Pohjalla on paineilman tangentiaalinen syöttö, joka toimii leijupedin päävirtauksena eli leijutusvirtauksena ja saa aikaan kuitujen irtoamisen sekä nousun kammion kartiomaiseen osaan. Tätä virtausta käytettiin vakioarvolla 25 lpm. Tämä virtaus kulkee pohjaviiran läpi, jonka päälle sellukuidut levitetään. Pohjaviira vastaa lisäksi ilman tasaisesta leviämisestä sylinterin poikkipinta-alalle. Viiran yhteydessä on lisäksi paineilmalla toimiva mekaaninen tärustin, jolla on tärkeä merkitys leijupedin jatkuvan toiminnan kannalta. Tärustin takaa viiran päällä makaavan sellukuidun tasaisen levittymisen koko sen pinta-alalle, jolloin leijutusvirtaus leijuttaa kuituja tasaisesti. Ilman täristintä kuidut pakkautuisivat kasaan tai kuitupetiin muodostuisi kanavia. Tällöin leijutusvirtaus pääsee kulkemaan kuitukasan ohi tai sen läpi ilman vaikutusta. Lisäksi tärustin takaa leijupedin seinämille kertyneen kuidun palautumisen takaisin pohjaviiran päälle ja näin takaisin prosessiin. Nämä muodostavat ensimmäisen toiminnallisen osan (1.), mikä vastaa kuitujen leijuttamisesta. Tämän yläpuolella on aerosolin syöttö (2.), joka on toteutettu koaksiaalisesti sisähalkaisijaltaan 8 mm:sellä putkella. Aerosolivirtauksen suuruutta kammioon vaihdeltiin

näytteiden valmistuksessa välillä 0 – 8 lpm. Viimeinen osa (3.) on kartionmallinen kammio, niin kutsuttu irtoamisalue, jossa kuidut ja aerosoli vuorovaikuttavat.



Kuva 3.3 Periaatteellinen piirros pienen leijupedin rakenteesta. Se voidaan jakaa kolmeen toiminnalliseen osaan: (1.) kuitujen leijutus, (2.) aerosolin syöttö ja (3.) kuitujen ja aerosolin vuorovaikutusalue.

Yhtälöitä 2.2 ja 2.7 sekä Kuvaa 2.5 hyödyntäen voidaan arvioida pienen leijupedin toimintamoodi. Tätä varten oletetaan kuitujen olevan muodoltaan sylintereitä, joiden pituus on $700\ \mu\text{m}$ ja paksuus $20\ \mu\text{m}$. Lisäksi virtausnopeuden laskemiseen käytetään edellä esitettyä leijutusvirtauksen tilavuusvirtausta $25\ \text{lpm}$. Näiden avulla saadaan laskettua seuraavat arvot: $Ar = 23$ ja $Re = 0,55$. Näitä arvoja hyödyntäen voidaan kuvaajasta arvioida leijupedin toimivan kuplivan leijutuksen moodissa.

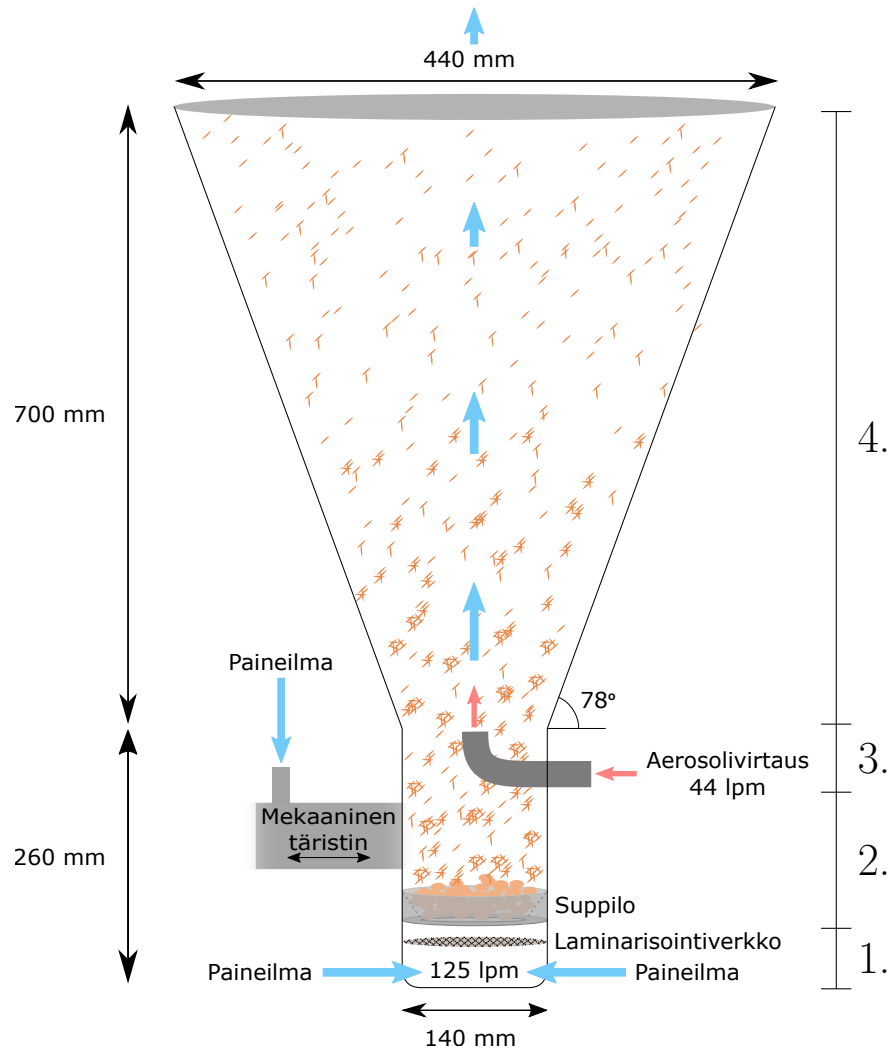
Kyseinen leijupeti on tyypiltään puoli-jatkuvatoiminen reaktori, eli kuidut lisätään kammioon ennen prosessin alkua ja ne pysyvät siellä koko käsittelyn ajan. Reaktoriin syötetään kuitenkin jatkuvasti aerosolia, josta osa vuorovaikuttaa kuitujen kanssa ja

osa poistuu leijupedistä. Käytännössä kuitujen käsittelyprosessi etenee seuraavasti. Punnittu kuitumäärä lisätään reaktorin pohjaviiran päälle. Tämän jälkeen leijupeti sekä aerosolin syöttö käynnistetään ja prosessin annetaan edetä halutun ajan. Lopuksi aerosolin syöttö sekä leijupedin virtaukset sammutetaan ja käsitelty kuitu poistetaan leijupetikammioista.

3.2.2 Suuri leijupeti

Pieni leijupeti kykenee vain hyvin pienten kuitumäärien käsittelyyn, joten tekniikan skaalautuvuuden osoittamiseksi rakennettiin suuri leijupeti. Kuvassa 3.4 on esitetty suuren leijupedin periaatteellinen kuva. Se on rakenteeltaan samankaltainen kuin pieni leijupeti ja siinä on samat toiminnalliset komponentit ja muoto, mutta sen koko on skaalattu kertoimella kaksi, jolloin sen poikkipinta-ala on nelinkertainen suhteessa pieneen leijupetiin. Suuren leijupedin kokonaiskorkeus on noin 960 mm, alaosan halkaisija on noin 140 mm ja kartion halkaisija on leveimmillään noin 440 mm. Siinä käytettiin leijutusvirtauksen arvoa 125 lpm, joten sitä kasvatettiin hie-man suhteessa dimensioiden skaalaukseen. Tämä ei kuitenkaan muuta leijupedin toimintamoodia eli myös suuri leijupeti toimii kuplivan leijutuksen moodissa. Ainoas-taan aerosolinsyöttöputken sisähalkaisijaa on kasvatettu kolminkertaiseksi (24 mm), minkä ansiosta saavutetaan hitaampi aerosolivirtauksen syöttönopeus. Lisäksi pohja-viiran alapuolelle on lisätty metalliverkko ja sen yläpuolelle suppilo. Tangentiaalisen leijutusvirtauksen havaittiin näillä leijupedin mittasuhteilla aiheuttavan kuitujen pak-kautumista keskelle, eli virtaus keskittyi reunojen läheisyyteen. Metalliverkko lisättiin estämään tätä. Se laminarisoi ja tasaa virtausta koko leijupedin poikkipinta-alan alalle. Suppilon tarkoituksena oli kasvattaa leijutusvirtauksen nopeutta kuitupedin kohdalla, jotta enemmän kuituja irtoaisi kuitupedistä ja kulkeutuisi irtoamisalueelle. Suppilon halkaisija pohjaviiran kohdalla oli 100 mm, jolloin virtausnopeus kasvaa suppilon ansiosta lähes kaksinkertaiseksi.

Suuri leijupeti on jaettu neljään moduuliin, jotka voidaan irroittaa puhdistusta tai mahdollisia rakenteellisia muutoksia ajatellen. Nämä neljä moduulia ovat Kuvan 3.4 mukaisesti (1.) leijutusvirtauksen syöttö, (2.) sellupeti mukaan lukien pohjaviira ja tärustin, (3.) aerosolinsyöttö ja (4.) kartiomainen irtoamiskammio. Kolme alinta mo-duulia on tehty alumiinista ja kartio sinkitystä teräksestä. Leijupeti seisoo muovisilla jaloilla, joita ei ole kiinnitetty alustaan. Kolme jouta on kiinnitettyä symmetrisesti leijupedin ympärille alustan ja leijupedin välille ja ne puristavat leijupedin jalkoja alustaa vasten. Tämä mahdollistaa kammion vapaan liikkeen alustallaan täristimen vaikutuksesta.



Kuva 3.4 Periaatteellinen piirros suuren leijupedin rakenteesta. Sen rakenne on jaettu neljään moduuliin: (1.) leijutusvirtauksen syöttö, (2.) sellupeti, pohjaviira ja täristin, (3.) aerosolinsyöttö ja (4.) irtoamisalue.

Reaktorin skaalaus kasvattaa käsiteltävän kuidun määrää, mutta sen tulisi myös parantaa keräystehokkuutta ja näin menetelmän taloudellisuutta. Jos suuressa leijupedissä käytettävät virtaukset skaalataan fyysisen koon kasvun mukaisesti eli tilavuusvirtaukset nelinkertaistetaan, on nopeusprofiili molemmissa reaktoreissa samankaltainen. Tällöin reaktorin korkeuden kasvattaminen pidentää nanohiukkasten viipymäaika kammiossa.

3.3 Analyysimenetelmät

Työssä käytettiin monipuolisesti erilaisia analyysimenetelmiä. Leijupetiin ohjatut nanohiukkasaerosolit karakterisoitiin käyttäen aerosolimittalaitteita ja elektronimikroskopiaa. Aerosolimittalaitteita hyödynnettiin lisäksi kuitujen käsittelyprosessin valvontaan ja menetelmän keräystehokkuuden arviointiin. Kemiallisella analyysillä oli tärkeä merkitys käsiteltyjen kuitujen analysoinnissa. Lisäksi käsiteltyjen kuitujen funktionaalisuus pyrittiin osoittamaan antibakteerisuus- sekä fotokatalyyttisyyskokeiden avulla. Seuraavaksi nämä menetelmät esitellään tarkemmin.

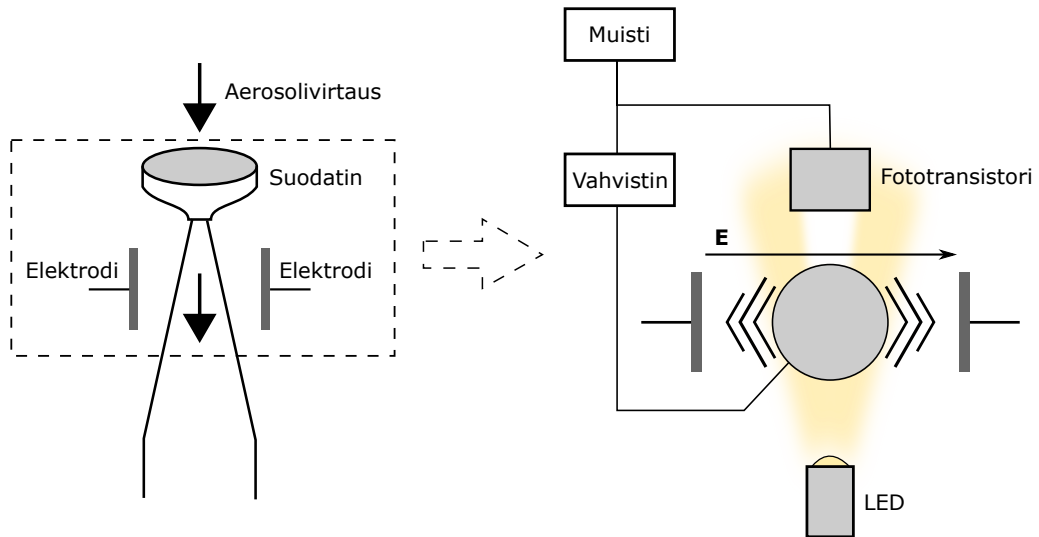
3.3.1 Aerosolien mittausmenetelmät

Työssä käytettiin kahta aerosolimittalaitteistoa: TEOM (engl. Tapered Element Oscillating Microbalance) ja pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija SMPS (engl. Scanning Mobility Particle Sizer). Tässä kappaleessa esitellään näiden laitteistojen toiminta.

TEOM on 1960-luvulla kehitetty laite aerosolin massapitoisuuden mittaamiseen. Laitetta käytetään laajasti ilmanlaadun seurannassa niin kutsuttujen PM-arvojen (Particulate Matter) mittaamisessa yhdistettynä sykloniin tai impaktoriin. (Kulkarni et al., 2011)

Kuvassa 3.5 on esitetty TEOM:in toiminnan kannalta oleelliset komponentit. TEOM:in toiminta perustuu elektrodien välisessä sähkökentässä värähtelevään onttoon ja kärkeä kohti kaventuvaan putkeen, jonka kärjessä on suodatinlevy. Aerosolivirtaus imehtään tämän värähtelevän elementin läpi ja aerosolimassa kerääntyy suodattimelle. Elementin värähtelytaajuutta mitataan ja ohjataan LED-fototransistori -parilla, joka on asetettu kohtisuoraan elementin värähtelytasoon nähden. Värähtelevä elementti estää valon kulkua LED:ltä fototransistorille ja säätelee näin sen signaalia. Fototransistorin signaali vahvistetaan ja ohjataan värähtelyelementin ympärillä olevalle johtavalle pinnoitteelle, jolloin elementtiin kohdistuu voima sähkökentässä. Tämä takaisinkytkentä ylläpitää elementin värähtelyä. Samalla värähtelytaajuus f mitataan. (Kulkarni et al., 2011) Elementillä on luonnollinen värähtelytaajuus, joka riippuu sen jousivakiosta K_0 sekä sen massasta. Kun suodattimen massa kasvaa, muuttuu myös elementin värähtely taajuus. Suodattimelle kerääntynyt massa voidaan näin ollen määrittää värähtelytaajuuden muutoksesta. (Posudin, 2014)

TEOM kykenee jopa 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ herkkyYTEEN (Posudin, 2014). Lisäksi se toimii laajalla massapitoisuusalueella aina $5 \cdot 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ asti. Laite toimii korotetussa lämpötilassa



Kuva 3.5 Vasemmalla on esitetty, kuinka aerosolivirtaus johdetaan TEOM:ssä värähtelyelementin päässä olevan suodattimen läpi. Elementin värähtely saadaan aikaan tuomalla varauksia sen runkoon, jolloin siihen kohdistuu elektrodien välisessä sähkökentässä voima. Elementin värähtelyä säädelään ja kontrolloidaan oikealla esitetyllä LED-fototransistori-parilla, joka mittaa värähtelytaajuutta ja säätelee elementin rungon varausta takaisinkytkennän avulla. Mukailten Kulkarni et al. (2011)

(käytetyssä laitteessa 47°C), koska värähtelyelementin jousivakio on lämpötilariippuvainen ja sen muutokset halutaan estää. Tämä voi aiheuttaa helposti haihtuvien aineiden poistumista. (Kulkarni et al., 2011) Tällä ei kuitenkaan ole vaikutusta, kun mitataan kiinteitä metalli- tai oksidihiukkasia. TEOM soveltuukin hyvin korkeiden massapitoisuuksien seurantaan aerosolisyntheseissä.

SMPS on laitepari, joka kykenee mittaamaan aerosolin kokojakauman. Laitteisto koostuu differentiaalisesta liikkuvuusanalysointilaitteesta (DMA, Differential Mobility Analyzer) ja kondensaatiohiukkaslaskurista (CPC, Condensation Particle Counter). (Kulkarni et al., 2011)

DMA koostuu usein kahdesta sisäkkäisestä sylinteristä, jotka toimivat elektrodeina. Näiden välissä kulkee puhdas hiukkasista vapaa suojausvirtaus, johon aerosoli syötetään kapeasta aukosta ulomman sylinterin läpi. Sisempi elektrodi on asetettu korkeaan potentiaaliin, jolloin varatut hiukkaset kulkeutuvat sähkökentän vaikutuksesta ulommalta elektrodilta kohti sisempää. Riippuen hiukkasten sähköisestä liikkuvuudesta, hiukkaset ehtivät kulkeutua eri etäisyyksiä elektrodien välisessä kaasuvirtauksessa ennen kuin ne törmäävät sisempään elektrodiin tai poistuvat suojausvirtauksen mukana. Sähköiseen liikkuvuuteen vaikuttavat hiukkasen varaus ja muoto. Suurempi koko tai alhaisempi varaus tarkoittavat alhaisempaa sähköistä liikkuvuutta ja tällöin pidempää kulkeutumaa elektrodien välissä. Aerosolinäyte poistuu sisemmän

elektrodin kapeasta aukosta, jolloin vain sopivan sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset läpäisevät laitteen. (Kulkarni et al., 2011)

CPC:llä kyetään optisesti havainnoimaan jopa alle 100 nm hiukkaset, joiden normaali optinen havainnointi on vaikeaa. CPC:ssä aerosoli altistetaan saturaattorissa supersaturoituneelle höyrylle, esimerkiksi butanolille. Tämä höyry kondensoituu alhaisemmassa lämpötilassa olevassa lauhduttimessa hiukkasten pinnalle ja saa ne kasvamaan usean mikrometrin kokoisiksi. Kasvaneet hiukkaset ohjataan suuttimen läpi kohti laseria, jonka valo siroaa suurikokoisista hiukkasista. Sironnut valo havainnoidaan fotodiodilla, milloin yksittäiset hiukkaset voidaan laskea. (Wendisch ja Brenguier, 2013)

SMPS:ssä DMA:n sisemmän elektrodin jännitettä kasvatetaan jatkuvasti, jolloin DMA:n läpäisevä hiukkaskoko muuttuu ajan funktiona. Kun samalla CPC:n avulla mitataan DMA:n läpäisseiden hiukkasten lukumäärää ajan funktiona, voidaan tiedot yhdistämällä määrittää aerosolin liikkuvuuskokojakauma. (Kulkarni et al., 2011)

3.3.2 Elektronimikroskopia

Kun optisessa mikroskopiassa hyödynnetään kuvantamisessa fotoneja, hyödynnetään elektronimikroskopiassa elektroneja kuvan muodostuksessa. Elektronien aallonpituus on jopa viisi kertaluokkaa pienempi kuin fotoneilla (Brooks ja Choudhury, 2002). Tällä saavutetaan huomattavasti parempi erotuskyky, suuremmat suurennokset ja syvyysterävyys kuin optisilla menetelmillä (Sharon ja Sharon, 2010). Elektronimikroskoopit voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: läpivalaisuelektronimikroskooppi (TEM) ja pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM). Mikroskoopit ovat pääkomponenteiltaan samankaltaisia, mutta kuvanmuodostus sekä vaatimukset näytteille poikkevat toisistaan. Molemmissa pääkomponentit ovat elektronilähde, magneettilinssit, vakuuujärjestelmä sekä detektorit (Sharon ja Sharon, 2010; Sharma, 2010). Elektronilähteen tuottamat elektronit kiihdytetään kohti anodia ja sen keskellä olevasta apertuuri-aukosta läpi, jolloin muodostuu kapea elektronisuihku. Elektronisuihkun kulkua ja muotoa ohjataan magneettilinssien avulla. Magneettilinssien avulla elektronisuihku myös kohdistetaan näytteeseen hyvin pienelle alalle. Näytteen ja elektronien välisen vuorovaikutuksen jälkeen elektronit havainnoidaan detektorien avulla. (Martin, 1999)

TEM:ssä kuva muodostuu näytteen läpäisseistä elektroneista. Elektronisuihkun edessä kappaleessa osa elektroneista absorboituu, osa siroaa ja muuttaa suuntaansa. TEM näytteen tulee olla hyvin ohut (vain satoja nanometrejä), jotta varmistetaan riittävä läpäisy ja näin ollen signaali. TEM:ssä käytetään tämän vuoksi korkeita elektronisuihkun kiihdytysjännitteitä, 100 – 300 kV. (Sharma, 2010) TEM:llä saavutetaan

nanometrien erotuskyky (Brooks ja Choudhury, 2002).

SEM:ssä pintaan kohdistetulla elektronisuihkulla (10 – 20 kV) skannataan näytteen pintaa, mikä tapahtuu säätelemällä viimeistä magneettilinssiä. Kuvan muodostus tapahtuu näytteestä palaavien takaisin sironneiden elektronien (BSE, Backscattered Electron) tai näytteestä irtoavien sekundäärielektronien (SE, Secondary Electron) avulla. BSE:t ovat peräisin alkuperäisestä elektronisuihkusta. Ne kokevat elastisia törmäyksiä näytteen atomien kanssa ja palaavat näytteestä lähes samalla energialla, kuin sen kohdatessaan. Ne myös palaavat melko syvältä näytteestä ja niistä saatava signaali on melko heikko. BSE:t tarjoavat kuitenkin hyvän kontrastin sekä tietoa kemiallisesta koostumuksesta, sillä niiden intensiteetti on riippuvainen kohteen atomiluvusta (raskas alkuaine tuottaa voimakkaamman BSE signaalin). Korkeaenergisien elektronisuihkun irrottamat SE:t ovat huomattavasti matalaenergisempiä kuin BSE:t. Tämän ansiosta SE:t saadaan kerättyä tehokkaasti detektorille heikon sähkökentän avulla, milloin signaalista saadaan voimakas. SE:t tulevat lähes ainoastaan ohuesta pintakerroksesta, minkä seurauksena tietystä kohdasta irtoavien elektronien määrä riippuu pääasiassa pinnan topografiasta. Erityisesti sekundäärielektronien kanssa ongelmana on varauksen keräytyminen näytteeseen, mikä haittaa kuvantamista. Johtamattomat näytteet ovat erityisen ongelmallisia ja varautumista pyritään estämään pinnoittamalla näytteet. (Martin, 1999) Johtavuuden parantamiseksi myös tämän työn sellukuitunäytteet olivat hiiletettyjä sekä kullattuja ennen kuvantamista.

Elektronien vuorovaikutus materiaalin kanssa tuottaa elektronien lisäksi sähkömagneettista säteilyä. Erityisen tärkeää on röntgensäteily, jota syntyy korkeaenergisien elektronisuihkun irroittaessa elektroneja atomien sisemmiltä kuorilta. Näille vapaille tiloille laskeutuu elektroneja ylemmiltä korkeaenergisiltä tiloilta vapauttaen fotonin. Näiden fotonien energiat ovat alkuaineille ominaisia, joten määrittämällä röntgensäteiden energiat voidaan näytteestä tehdä alkuaineanalyysiä. Tähän on kaksi menetelmää, aallonpituusdispersiivinen röntgen spektrometria sekä energiadiispersiivinen röntgen spektrometria (EDS). Ensimmäinen näistä perustuu fotonien aallonpituuden mittaamiseen ja jälkimmäinen suoraan fotonien energian määrittämiseen. (Brooks ja Choudhury, 2002)

Tässä työssä esitetyt elektronimikroskooppikuvat on otettu Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laboratoriossa. TEM:iä hyödynnettiin aerosolimenetelmin tuotettujen nanohiukkasten karakterisoinnissa. SEM:iä käytettiin sellukuitujen kuvantamisessa ja lisäksi SEM-laitteiston yhteydessä olevalla EDS-laitteistolla tunnistettiin nanohiukkasia kuitujen pinnalta.

3.3.3 Induktiivisesti kytketty plasma–massaspektrometria

Induktiivisesti kytketty plasma–massaspektrometria eli ICP-MS (engl. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) on erittäin herkkä menetelmä aineiden alkuainekoostumuksien määrittämiseen liuoksesta. Sillä on mahdollista määrittää kvantitatiivisesti alkuaineita, joiden massapitoisuudet liuoksessa ovat vain muutama nanogramma litrassa. Menetelmä perustuu plasman suureen energiaan ja sen aikaansaamaan ionisaatioon. Ionisoitujen alkuaineiden analysointi tapahtuu massaspektrometrillä. (Taylor, 2001)

Menetelmässä näytteestä valmistetusta liuoksesta tuotetaan aerosoli, joka johdetaan polttimeen. Poltin on kvartsiputki, jonka ympäröimä käämi yhdistettynä radiotaajuuksiseen vaihtojännitteeseen saa aikaan plasman muodostumisen polttimen sisään. Aerosoli tuodaan inertissä kantokaasussa (usein argon) plasman keskiakselille, missä lämpötila vaihtelee 5000 – 7000 K:n välillä. Plasmassa liuotin höyrystyy ja kuiva aerosoli hajoaa yksittäisiksi atomeiksi, jotka edelleen ionisoituvat plasmassa. Nämä ionit ohjataan vakuumissa toimivaan massaspektrometriin kapeana suihkuna. Massaspektrometri lajittelee ionit niiden massa-varaus -suhteen perusteella, minkä jälkeen niiden lukumäärää mitataan ilmaisimella. Massaspektrometrien lajitteluun ja ionien havainnointiin ilmaisimella on monta menetelmää ja ne voidaan toteuttaa muun muassa kvadrupolimassa-analysointorin ja Faraday cup:in avulla. (Taylor, 2001)

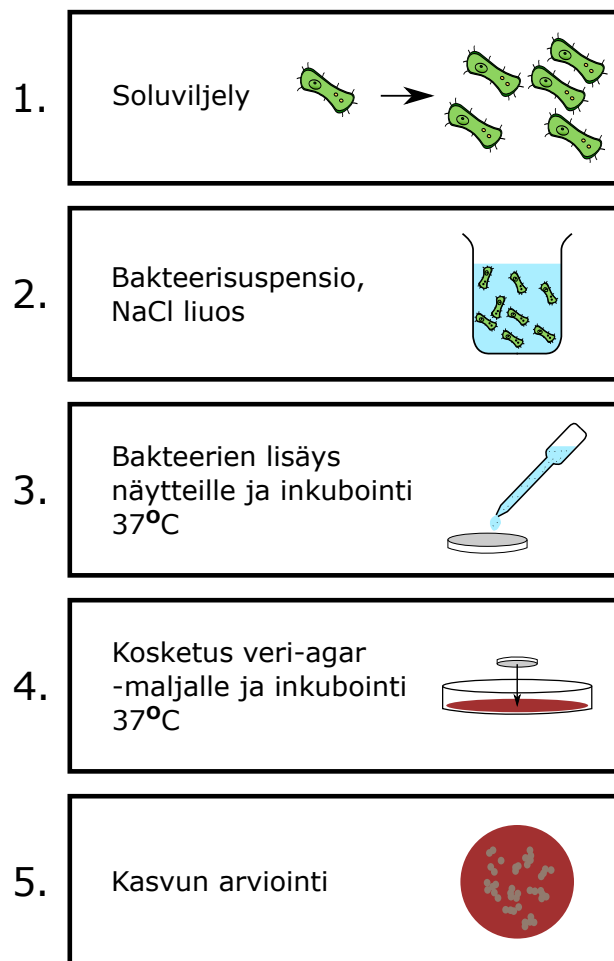
Tässä työssä ICP-MS -menetelmää käytettiin hopean sekä sinkin massapitoisuuksien analysointiin käsitellyistä sellukuuduista. Mittaukset suoritettiin Eurofins Environment Testing Finland Oy:n toimesta. Ennen analyysiä näytteet esikäsiteltiin hajottamalla kuidut kuningasveden (suolahapon HCl ja typpihapon HNO₃ muodostama liuos) ja mikroaaltohajoituksen avulla.

3.3.4 Funktionaalisuuden osoitus

Kuitujen antibakteerisen aktiivisuuden osoittamiseksi suoritettiin hopeanäytteille antibakteerisuustesti ja fotokatalyyttisille oksideille fotokatalyyttisyyskoe. Tässä kappaleessa esitellään näiden kokeiden suoritusvaiheet ja tulosten arviointiperusteet.

Tämän työn osalta antibakteerisuuden testauksen suoritti Turun Yliopiston Lääketieteellisen Mikrobiologian ja Immunologian laitos. Näytteiden testauksessa sovellettiin Gunell et al. (2017) esittelemää semikvantitatiivista kosketustestiä (engl. “touch test”). Testin vaiheet on esitelty Kuvassa 3.6. Testiä varten (1.) kasvatetaan soluviljelyn avulla bakteerikasvusto, josta (2.) muodostetaan bakteerisuspensio 0,9-prosenttisen suolaliuoksen kanssa. Valmistettu bakteerisuspensio vastaa arvoa 0,5

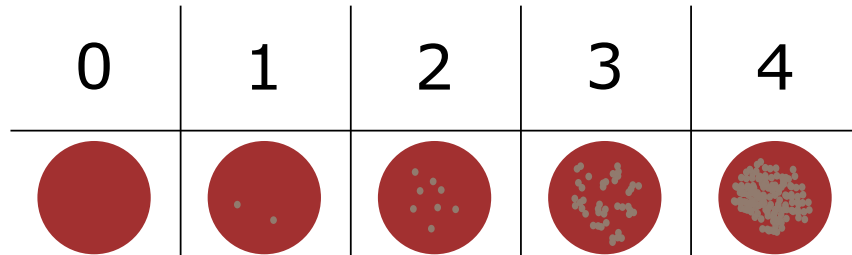
McFarlandin standardin mukaisesti, mikä tarkoittaa noin $1,5 \times 10^8$ elinvoimaista bakteeria millilitrassa. Tätä suspensiota (3.) levitetään tutkittavalle näytteelle ja näytettä inkuboidaan haluttu altistusaika 37°C :n lämpötilassa. Tämän ajan bakteerit vuorovaikuttavat näytteen kanssa, joten osoittaakseen antibakteerista aktiivisuutta, tulee näytteen tuhota siinä elävät bakteerit. Inkuboinnin jälkeen (4.) näytteellä kosketetaan 30 sekunnin ajan veri-agar -maljan pintaa, jonka jälkeen tätä maljaa inkuboidaan jälleen noin 12 tuntia 37°C :n lämpötilassa. Kosketuksen tarkoituksena on siirtää mahdollisesti elävät bakteerit näytteestä kasvualustalle, jolla ne kykenevät tehokkaasti lisääntymään. Inkuboinnin jälkeen (5.) veri-agar -maljalla kasvavan bakteerikasvuston määrää ja kokoa arvioidaan.



Kuva 3.6 Antibakteerisuuden testauksessa käytetyn kosketustestin vaiheet: (1.) bakteerien määrän kasvatus soluviljelyllä, (2.) bakteerisuspension valmistus, (3.) bakteerisuspension levitys näytteille ja näiden inkubointi, (4.) näytteen kosketuskontakti veri-agar -maljalle ja näiden inkubointi sekä (5.) kasvun arviointi veri-agar -maljoilta.

Kuvassa 3.7 on esitetty asteikko, jolla veri-agar -maljoilla kasvavaa bakteerikasvustoa on tässä työssä arvioitu. Suuri numero vastaa asteikossa runsasta bakteerien kasvua

ja näin ollen heikkoa antibakteerista aktiivisuutta. Asteikko määräytyy seuraavasti: '0' tarkoittaa, ettei näytteessä ollut laisinkaan kasvua, '1' tarkoittaa hyvin vähäistä kasvua eli korkeintaan muutamaa irrallista kasvustoa, '2' tarkoittaa vähäistä kasvua eli useita irrallisia kasvustoja, '3' tarkoittaa kohtalaista kasvua eli yksittäisiä kasvustoja on paljon ja ne alkavat kasvamaan yhteen muodostaen näin suurempia kokonaisuuksia, '4' tarkoittaa runsasta kasvua, jolloin näytteen alaa peittää suuri yhtenäinen kasvusto.



Kuva 3.7 Bakteerikasvuston arvionti asteikko: '0' ei kasvua, '1' hyvin vähäistä kasvua, '2' vähäistä kasvua, '3' kohtalaista kasvua, '4' runsasta kasvua.

Fotokatalyyttisten materiaalien aktiivisuutta arvioidaan usein väriaineiden fotokatalyyttisellä hajoittamisella. Tähän käytetty väriaine on usein metyleenisininen (MB). MB:n hajoittaminen tapahtuu joko suoraan hapettavien aukkojen ja väriaineen välisellä reaktiolla tai hydroksyyliiradikaalien vaikutuksesta, joita syntyy Yhtälöiden 2.12 mukaisesti fotokatalyyttisen materiaalin ja fotonien vuorovaikutuksessa. (Ibănescu et al., 2014) Väriaineen hajoamisen myötä MB-liuoksen sininen väri heikkenee kunnes neste on täysin kirkasta.

Myös tässä työssä fotokatalyyttisten materiaalien, eli sinkkioksidin ja titaanidioksidin, aktiivisuutta arvioidaan MB:n hajoituksella. Mittaus suoritettiin sekoittamalla kuituja MB:n vesiliuokseen ja altistamalla liuos UV-valolle. Seoksen värin muutosta sinisestä kirkkaaseen seurattiin valokuvaamalla. Seoksesta otettiin kuva ennen altistusta sekä eri altistusaikojen jälkeen. Vastaavaa menetelmää ovat käyttäneet muun muassa Montazer et al. (2012). Kuvien välille laskettiin väriero D_C seuraavan yhtälön avulla:

$$D_C(t) = \sqrt{(R(t) - R_0)^2 + (G(t) - G_0)^2 + (B(t) - B_0)^2}. \quad (3.4)$$

Yhtälössä R, G ja B vastaavat kuvista keskiarvotettuja punaisen, vihreän ja sinisen väriarvoja. Alaindeksillä 0 tarkoitetaan ennen UV-altistusta otetun kuvan väriarvoja. Lisäksi otettiin kuva veden ja kuitujen seoksesta, jota niin ikään verrattiin ennen altistusta otettuun kuvaan, jolloin saatiin suurin mahdollinen saavutettava väriero. Tällä $D_{C,max}$ arvolla normeerattiin näytteistä eri altistusaikojen jälkeen määritetyt

värierot, jolloin $D_{C,norm,(t)} = D_C(t)/D_{C,max}$ arvot sijoittuvat välille 0 – 1. Arvo 1 tarkoittaa loppuun edennyttä prosessia, milloin kaikki MB-väriaine on hajonnut. Kun edelleen lasketaan $1 - D_{C,norm,(t)}$ saadaan MB:n konsentraatioon verrattava arvo, joka laskee arvosta yksi kohti nollaa.

Koska fotokatalyyttinen hajoaminen noudattaa lähes eksponentiaalisen hajoamisen funktiota $x(t) = x_0 \exp(-ct)$, saadaan siitä lineaarinen ottamalla arvoista logaritmi seuraavasti: $\log(x_0/x(t)) = ct$. Tässä yhtälössä t on aika, x_0 on konsentraatio alussa, $x(t)$ on konsentraatio ajan hetkellä t ja c on reaktiovakio. Tätä voidaan edelleen soveltaa väriarvoon, kun oletetaan arvon $1 - D_{C,norm,(t)}$ vastaavan edellisen yhtälön konsentraatiota $x(t)$. Tällöin saadaan,

$$\log\left(\frac{1}{1 - D_{C,norm,(t)}}\right) = ct. \quad (3.5)$$

Näin MB:n fotokatalyyttinen hajoaminen voidaan esittää nousevina suorina, joiden kulmakertoimet c vastaavat näennäisesti ensimmäisen kertaluokan reaktiovakiota. Reaktiovakion suuruus kuvaa kyseisen näytteen fotokatalyyttistä aktiivisuutta. Sen arvo on kuitenkin voimakkaasti riippuvainen käytetystä laitteistosta sekä esimerkiksi MB-liuoksen määrästä. Näin ollen mittaus tuottaa vain kvalitatiivisen arvion näytteiden aktiivisuudesta ja aktiivisuuseroista näytteiden välillä.

4. MITTAUKSET JA PARAMETRIT

Tässä luvussa esitellään nanohiukkasaerosolin karakterisoinnin ja näytteiden valmistuksen kannalta oleelliset järjestelyt sekä parametrit. Lisäksi kuvataan pienen leijupedin mallinnuksessa käytetyt teorit, oletukset ja yksinkertaistukset.

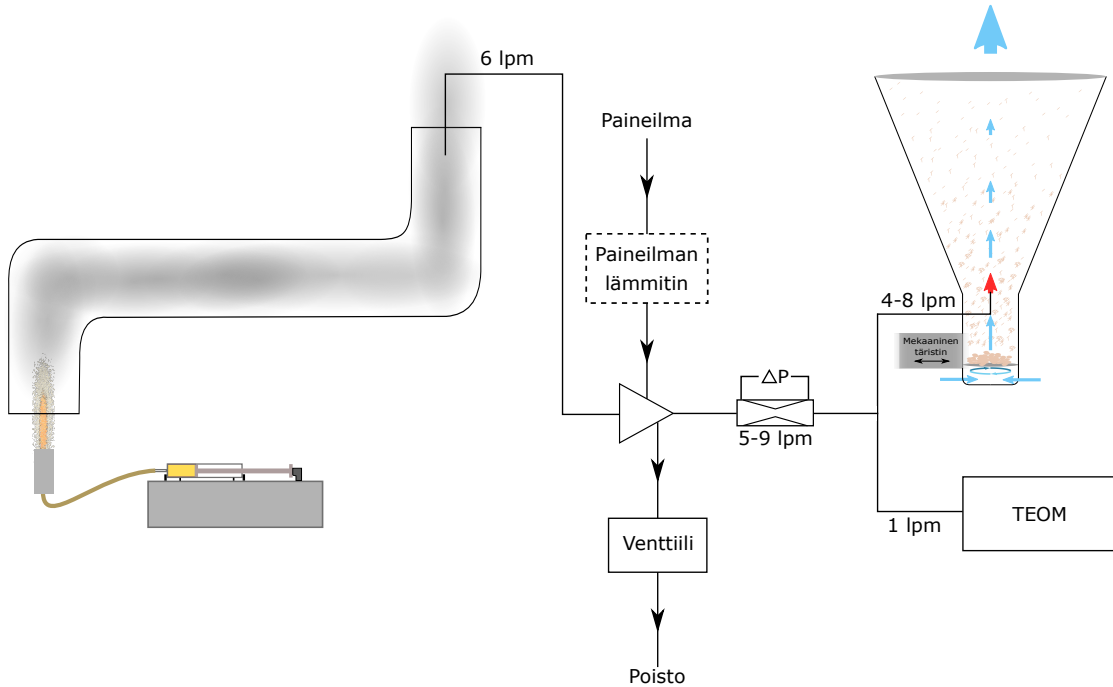
4.1 Pienen leijupedin karakterisointi

Leijupedin eri parametrien vaikutusta käsiteltyjen kuitujen nanohiukkaspitoisuuteen pyrittiin ymmärtämään näytesarjan avulla. Tarkoituksena oli selvittää kolmen parametrin: ajan, aerosolin virtausnopeuden ja kuituerän massan, vaikutus saavutettuun nanohiukkasten massapitoisuuteen kuiduissa sekä keräystehokkuuteen, jolla kuidut keräävät leijupetiin syötetystä aerosolista nanohiukkaset. Tämä toteutettiin Kuvan 4.1 mukaisella järjestelyllä, jossa leijupetiin kuljetetun aerosolin kokonaismassaa arvioitiin TEOM:lla. Tässä karakterisointisarjassa päätettiin käyttää nanohiukkasmaateriaalina hopeaa, jonka kemiallinen analyysi on suhteellisen helppoa ja jolla saadaan myös aikaan näkyvä värin muutos kuiduissa.

Aerosolin tuotossa sovellettiin viipymäaikaputkiavusteista nesteliekkiruiskutusta. LFS:llä tuotettu aerosoli johdettiin halkaisijaltaan 16 cm ja pituudeltaan noin 1,5 m pitkään kanavaan. Tällä menetelmällä saadaan aerosoli homogenisoitua sekä laskettua sen lämpötilaa. Tätä menetelmää on käyttänyt aikaisemmin substraatin pinnoittamiseen muun muassa Sorvali et al. (2018) ja siitä on käytetty myös termiä rLFS (engl. residence tube aided Liquid Flame Spray) (Nikka et al., 2018).

Leijupetiä varten aerosolinäyte imettiin kanavan lopusta ejektorilaimentimen avulla. Näytteen valmistuksessa ejektorilaimenninta käytettiin vakiopaineella, jolla saatiin aikaiseksi noin 6 lpm imu. Liekin tuottama hiukkaspitoisuus yhdistettynä korkeaan veden tuottoon aiheuttivat kuitenkin ejektorin suuttimen tukkeutumista. Ongelmaa pyrittiin ratkaisemaan lisäämällä ejektorilaimenninta ohjaavaan paineilmaan lämmitin, joka on myös piirretty Kuvaan 4.1. Tätä lämmitintä ei kuitenkaan ole käytetty leijupedin karakterisointia varten tuotetuissa näytteissä. Ejektorilaimentimen jälkeen osa aerosolista ohjattiin poistoon ja loput leijupetiin sekä TEOM:lle.

Leijupetiin menevää aerosolin tilavuusvirtausta kontrolloitiin poistossa olevan venttiilin ja leijupedille menevässä linjassa sijaitsevan tilavuusvirtausmittauksen avulla. Tilavuusvirtausmittaus perustui paine-eromittaukseen.



Kuva 4.1 Kuitujen käsittelyssä käytetty laitteisto. Aerosoli tuotettiin LFS:llä noin 1,5 m pitkään kanavaan, jonka toisesta päästä homogenisoitunutta aerosolia imettiin näytteenotto-linjaan. Imu luotiin paineilmakäyttöisen ejektorilaimentimen avulla. Laimentimen poistossa olevalla venttiilillä säädettiin leijupetiin menevän aerosolin tilavuusvirtausta, jota mitattiin suoraan linjasta paine-eromittauksen avulla. Mittauksen läpi kulkeneesta virtauksesta 1 lpm meni TEOM-mittalaitteelle ja loput leijupetiin.

Taulukossa 4.1 on esitetty näytteiden valmistusparametrit leijupedin osalta. Leijupetiin lisättyjen kuituerän massa punnittiin 10 mg:n tarkkuudella. Leijupedin leijutusvirtausta pidettiin kaikkia näytteitä valmistettaessa arvossa 25 lpm. Myös LFS:n parametrit pidettiin jokaisessa tilanteessa vakiona. Hopean lähtöaineena käytettiin hopeanitraattia, joka liuotettiin veteen. Hopean massapitoisuus liuoksessa oli 500 mg/ml ja tämän liuoksen syöttönopeus polttimeen oli 2 ml/min. Näin ollen hopeananohiukkasten teoreettinen tuotto oli jopa 1 g/min, mikä on varsin korkea. Tähän päädyttiin, jotta leijupetiin saatiin ohjattua mahdollisimman paljon nano-hiukkasia kohtuullisessa ajassa. Liekkiä poltettiin stoikiometrisellä kaasusuhteella 20 lpm vetyä ja 10 lpm happea. Vety toimi pirskotuskaasuna ja sitä syötettiin Kuvan 3.2 mukaisesti kanavasta 2. Lisäksi polttokaasujen välistä syötettiin typpeä 5 lpm.

Käsitellyistä kuiduista määritettiin hopeananohiukkasten massapitoisuus C_{Ag} ICP-MS -menetelmällä. Tätä pitoisuutta verrattiin leijupetiin kuljetettuun hopea-aerosolin

Taulukko 4.1 Pienen leijupedin karakterisointia varten valmistettujen näytteiden käsittelyparametrit.

Näyte	Käsittelyaika (min)	Aerosolivirtaus (lpm)	Kuituerän massa (g)
K Ref.	-	-	-
K Nolla	40	6 (ei nanohiukkasia)	3
K1	10	6	3
K2	20	6	3
K3	40	6	3
K4	40	1	3
K5	40	2,5	3
K6	40	4	3
K7	40	6	3
K8	40	8	3
K9	40	6	2
K10	40	6	3
K11	40	6	5
K12	40	6	7
K13	40	6	10

kokonaisuudessaan $m_{Ag,tot}$, joka mitattiin TEOM:lla. Näin saatiin määritettyä massa-keräystehokkuus E_M , jolla leijupedin kuidut poistavat nanohiukkaset ilmasta. E_M laskettiin seuraavan yhtälön avulla:

$$E_M = \frac{m_{cellulose} C_{Ag}}{m_{Ag,tot}}. \quad (4.1)$$

Yhtälössä $m_{cellulose}$ on ennen prosessin käynnistystä leijupetiin laitetun kuituerän massa. E_M :n laskennassa oletettiin kaiken kuidun pysyvän kammiossa koko prosessin ajan ja kemiallisen analyysin tuloksen edustavan luotettavasti koko näytettä. Todellisuudessa on mahdollista, että pienimmät kuidun osat kulkeutuvat virtausten mukana päällysviiran läpi, mutta niiden osuus kokonaisuudesta on oletettavasti hyvin vähäinen.

4.2 Leijupedin keräystehokkuuden mallinnus

Työssä kehitettyä kuitujen funktionalisointitekniikkaa voidaan lähestyä kahden eri teorian kautta. Leijupedissä leijuvien kuitujen voidaan ajatella toimivan harvana suodattimena, jonka läpi aerosoli kulkee. Toisaalta kuitujen voidaan ajatella kulkevan aerosolin läpi ja kaappaavan aerosolihiukkasia matkallaan. Näitä tilanteita voidaan kuvata aerosolien suodatus- ja kaappausteorioiden avulla. Molempien teorioiden

takana vallitsevat samat mekanismit, Brownin liike, impaktio sekä interseptio, jotka esiteltiin luvussa 2. Seuraavissa kappaleissa esitellään nämä mallinnuksessa käytetyt teorat sekä mallinnuksessa käytetyt approksimaatiot.

4.2.1 Aerosolien suodatusteoria

Suodatuksella tarkoitetaan tässä työssä aerosolihiukkasten poistamista ilmasta näytteenottoa tai ilman puhdistusta varten. Tähän käytetään yleisimmin kuitumaista tai huokoista suodatinta. Yleensä suodattimet ovat yhtenäisiä, mutta hyvin huokoisia (yli 70 %) rakenteita, missä hiukkaset deponoituvat kuitujen pinnoille kulkiessaan epäsäännöllistä reittiä rakenteen läpi. (Hinds, 1999)

Riippuen suodatinkerroksen sekä aerosolin ominaisuuksista suodatin ei välttämättä kerää kaikkia hiukkasia kaasusta. Suodattimen tehokkuutta kuvataankin usein hiukkaskoosta riippuvalla läpäisytehokkuudella, tai läpäisyllä P , joka on suodattimen jälkeen aerosolista jäljelle jäävä osuus. Läpäisyn arvot vaihtelevat siis välillä 0 – 1. Suodattimen keräämää osuutta kutsutaan vastaavasti keräystehokkuudeksi tai suodatustehokkuudeksi E_s , ja se voidaan kirjoittaa läpäisyn avulla seuraavasti: $E_s = 1 - P$.

Läpäisylle voidaan johtaa yhtälö aloittamalla käsittely infinitesimaalisen ohuen, dh :n paksuisen suodattimen kyvystä kerätä hiukkasia. Jos tämä suodatinkerros kerää dN kappaletta hiukkasia, kun N kappaletta hiukkasia läpäisee sen, saadaan seuraava yhtälö:

$$dN = N\gamma dh. \quad (4.2)$$

Tässä γ on kerroin, joka kuvaa infinitesimaalisen ohuen suodattimen keräämää osuutta suodatin paksuutta kohti, $[\gamma] = 1/m$. Kun tämä yhtälö integroidaan koko suodattimen paksuuden h yli, saadaan

$$\ln\left(\frac{N_h}{N}\right) = \ln P = -\gamma h. \quad (4.3)$$

Tässä N_h on hiukkasten lukumäärä koko suodatinpaksuuden h jälkeen. Tästä saadaan edelleen läpäisyn lausekkeeksi

$$P = \exp(-\gamma h). \quad (4.4)$$

γ :n arvioimiseksi, se voidaan kirjoittaa suodatinkerroksen sijaan yksittäisen kuidun keräystehokkuuden ν_{tot} avulla. γ on tällöin muotoa (Hinds, 1999)

$$\gamma = \nu_{tot} d_f L = \frac{4\alpha \nu_{tot}}{\pi d_f}. \quad (4.5)$$

Tässä ν_{tot} on hiukkaskoosta riippuvainen termi, joten läpäisyn arvo on hiukkaskoon funktio. Tässä yhtälössä d_f on yksittäisen kuidun halkaisija ja L kuitujen yhteispituus tilavuusyksikköä kohti. L on edelleen kirjoitettu pakkaustiheyden α avulla, joka kuvaa kiinteän aineen osuutta koko suodattimen tilavuudesta. Pakkaustiheys on muotoa (Hinds, 1999)

$$\alpha = \frac{L d_f^2 \pi}{4} = \frac{N_f l_f d_f^2 \pi}{4}, \quad (4.6)$$

jossa α on esitetty vielä kuitujen lukumääräpitoisuuden N_f ja yksittäisen kuidun pituuden l_f avulla.

Näin läpäisyn avulla saadaan suodatustehokkuudelle seuraava yhtälö suodatinpaksuuden funktiona (Hinds, 1999),

$$E_s = 1 - P = 1 - \exp\left(-\frac{4\alpha}{\pi d_f} \nu_{tot} h\right). \quad (4.7)$$

Kuten edellä todettiin, läpäisyn arvo riippuu hiukkaskoosta, joten myös suodatustehokkuus on hiukkaskoon funktio. Sen laskemiseksi tarvitaan kuitenkin vielä yksittäisen kuidun keräystehokkuus ν_{tot} , joka on muotoa (Choi et al., 2017)

$$\nu_{tot} = \nu_D + \nu_R + \nu_{DR}. \quad (4.8)$$

Keräystehokkuus muodostuu kolmesta komponentista ν_D , ν_R ja ν_{DR} , jotka vastaavat Brownin liikettä, interseptiota sekä näiden yhteisvaikutusta. Näiden komponenttien laskemiseksi tarvittavat yhtälöt on esitetty seuraavaksi. (Choi et al., 2017)

$$\nu_D = 2,7Pe^{-2/3}(1 + 0,39(K^f)^{-1/3}Pe^{1/3}Kn) \quad (4.9)$$

$$\nu_R = \frac{1}{2K^f} \left(2(1+R)\ln(1+R) - (1+R) + \frac{1}{1+R} + 2,86Kn \frac{(2+R)R}{1+R} \right) \quad (4.10)$$

$$\nu_{DR} = 1,24(K^f)^{-1/2} Pe^{-1/2} R^{2/3} \quad (4.11)$$

$$Pe = \frac{Ud_f}{D} \quad (4.12)$$

$$K^f = -0,15\ln\alpha - 0,52 + 0,64\alpha + 1,43(1-\alpha)Kn \quad (4.13)$$

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_f} \quad (4.14)$$

$$R = \frac{d_p}{d_f} \quad (4.15)$$

Näissä yhtälöissä Pe on Pecletin luku, K^f on hydrodynaaminen tekijä, Kn on Knudsenin luku ja R on interseptiotekijä.

4.2.2 Aerosolien kaappausteoria

Kun vesipisarat putoavat painovoiman vaikutuksesta ilmakehässä, ne kohtaavat ja keräävät matkallaan aerosolihiukkasia, jotka kulkeutuvat näin maahan. Tätä hiukkasten depositiomekanismia kutsutaan kaappaukseksi (engl. scavenging). Tässä työssä kehitettyä tekniikkaa voidaan kuvata kaappauksen avulla, vaikka komponenttien liike on päinvastainen. Ilmakehässä vesipisarat kulkevat paikallaan pysyvän aerosolin läpi, kun taas leijupedissä leijuvien kuitujen voidaan ajatella pysyvän paikallaan ja aerosolin kulkevan näiden lomassa. Tällä ei kuitenkaan ole aerosolihiukkasten kerääntymisen kannalta vaikutusta, vaan merkityksellistä on aerosolihiukkasten ja niitä keräävien kappaleiden nopeus toistensa suhteen.

Yksinkertaistaen voidaan ajatella, että aerosolin suhteen liikkuva kuitu tai muu kappale kerää projektiopinta-alansa alueelta kaikki hiukkaset. Kun ajatellaan ympyrän muotoista projektiota (esim. pallon muotoinen kappale), tämä tarkoittaa alaa $\pi d^2/4$,

jossa d on hiukkasia keräävän kappaleen halkaisija. Lisäksi tulee kuitenkin huomioida interseptio. Vaikka pistemäinen hiukkanen kykenisi ohittamaan niitä keräävän kappaleen etäisyydellä $d + \Delta d$, joutuu kooltaan $d_p > \Delta d$ aerosolihiukkanen keräytyksi. Interseptio tulee ottaa huomioon vuorovaikutuspinta-alaa kasvattamalla seuraavasti $\pi(d + d_p)^2/4$. (Seinfeld ja Pandis, 2016)

Tämä yksinkertaistus ei kuitenkaan vastaa todellisuutta. Kappaleen ympärillä virtaviivat erkaantuvat ja vaikuttavat näin pienten hiukkasten liikeratoihin, työntäen niitä kauemmaksi kappaleen liikkeen suuntaiselta keskiakselilta. Näin ollen todellinen keräysala on pienempi kuin edellä esitetty ja sen korjaamiseksi käytetään törmäystehokkuutta C_k seuraavasti: $C_k(d, d_p) \cdot \pi(d + d_p)^2/4$. Törmäystehokkuus määritellään kappaleeseen törmäävien hiukkasten ja kaikkien kappaleen efektiivisen projektiopinta-alan sisään jäävien hiukkasten välisenä suhteena. Törmäystehokkuus on siis arvoltaan yksi, jos kappale kerää näistä hiukkasista kaikki. Tehokkuuden arvo on lähes aina alle yhden, mutta voi tietyissä tapauksissa myös ylittää sen. Kuten edellä esitetystä yhtälöstä nähdään, tämä kerroin riippuu sekä kappaleen että hiukkasen koosta. Varsinaiseen keräystehokkuuteen vaikuttaa lisäksi kiinnitystehokkuus eli todennäköisyys, jolla kappaleen pintaan törmännyt hiukkanen tarttuu pintaan. Kiinnittymistehokkuus on kuitenkin usein lähellä arvoa yksi, milloin kaikki kappaleen kanssa kontaktiin joutuvat hiukkaset tarttuvat siihen. (Seinfeld ja Pandis, 2016)

Yhtälössä 4.16 on esitetty korjauskerroin C_k vesipisaroille (Seinfeld ja Pandis, 2016).

$$C_k = \frac{4}{ReSc} [1 + 0,4Re^{1/2}Sc^{1/3} + 0,16Re^{1/2}Sc^{1/2}] + 4 \frac{d_p}{d} \left[\frac{\eta_g}{\eta_p} + \left(1 + 2Re^{1/2} \frac{d_p}{d} \right) \right] + \left(\frac{Stk - S^*}{Stk - S^* + \frac{2}{3}} \right)^{3/2} \quad (4.16)$$

Yhtälö koostuu kolmesta osasta, jotka edustavat kutakin luvussa 2 esiteltyä depositionsmekanismia. Ensimmäinen osa kuvaa Brownin liikkeen, toinen interseption ja viimeinen impaktion vaikutusta törmäystehokkuuteen. Yhtälössä Sc on Schmidtin luku ja η_g sekä η_p ovat kaasun ja kappaleen dynaamiset viskositeetit. Schmidtin luku ja S^* voidaan esittää seuraavasti (Seinfeld ja Pandis, 2016):

$$Sc = \frac{\eta_g}{\rho_g D}, \quad (4.17)$$

$$S^* = \frac{1,2 + \frac{1}{12} \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)}. \quad (4.18)$$

Kuten jo edellä on esitetty, yksi aerosolin läpi kulkeva kappale kerää aerosolihiukkasia projektiopinta-alansa alueelta, jota korjataan törmäystehokkuuskertoimella C_k . Jotta päästäisiin käsiksi kappaleen varsinaiseen aerosolihiukkasten keräysnopeuteen, tulee aerosolihiukkasten ja kappaleen välinen nopeus ottaa huomioon sekä tuntea hiukkasten lukumääräjakauma $n(d_p)$ tai massajakauma $n_M(d_p)$ alkutilanteessa. Nämä jakaumat kuvaavat hiukkaskokoa d_p vastaavaa aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuutta, ($[n] = 1/m^3$). Seuraavaksi on esitetty yhtälö yhden kappaleen keräämälle kokonaislukumäärälle N ajan funktiona.

$$\frac{dN(d_p)}{dt} = C_k(d, d_p) \cdot \frac{\pi(d + d_p)^2}{4} U \cdot n(d_p) \quad (4.19)$$

Kaikkien kappaleiden kuten sadepisaroiden tai tässä työssä kuitujen keräämän massan arvioimiseksi tarvitaan vielä näiden kappaleiden lukumääräpitoisuus N_f . Tällöin saadaan kaikkien kappaleiden aiheuttama muutos lukumäärään yksikkötilavuudessa eli kokonaismuutos aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuuteen. Lisäksi edellä esitettyyn yhtälöön voidaan tehdä approksimaatio, $d + d_p \approx d$, kun $d_p \ll d$. Näin saadaan hiukkasten lukumääräpitoisuuden muutokseksi aikayksikössä,

$$\frac{dn(d_p)}{dt} = C_k(d, d_p) \cdot N_f \frac{\pi d^2}{4} U \cdot n(d_p). \quad (4.20)$$

Merkityksellistä tämän työn kannalta on kuitenkin ainoastaan kaappauksen keräystehokkuus E_k . Se saadaan edellistä yhtälöä muokkaamalla ja jakamalla alkutilanteen hiukkasten lukumääräpitoisuudella. Tällöin kaappauksen keräystehokkuus tietylle hiukkaskoolle on seuraavaa muotoa,

$$E_k(d_p) = \frac{dn(d_p)}{n(d_p)} = C_k(d, d_p) \cdot N_f \frac{\pi d^2}{4} U dt. \quad (4.21)$$

Tämä kuvaa kappaleiden keräämää osuutta ajanfunktiona. Se ei kuitenkaan ole kovin käytännöllistä tämän työn prosessin kannalta, vaan käytännöllisempää on ajatella yhtälössä esiintyvän $U dt$:n kuvastavan matkaa dh , jonka aerosoli kulkee kuitujen lomassa ajassa dt . Tällöin E_k kuvaa kappaleiden keräämää osuutta aerosolin kulkeman matkan funktiona, kuten suodatuksen teoriassa.

4.2.3 Mallinnuksen approksimaatiot

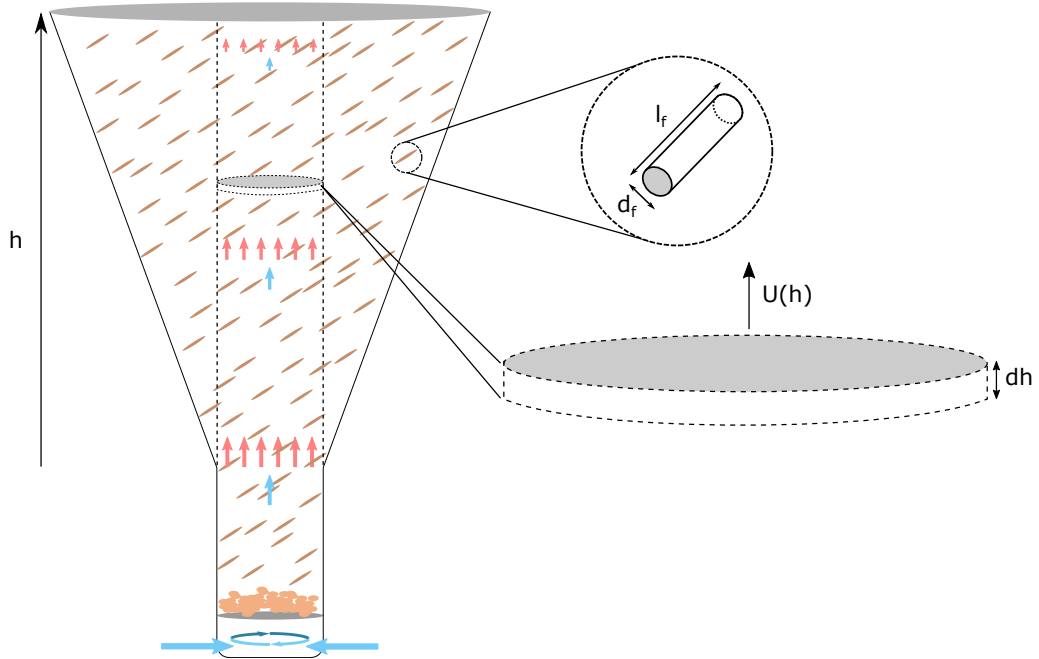
Mallinnus suoritettiin MATLAB[®] (2017) -ohjelmiston avulla ja se vaati tiettyjä oletuksia leijupedistä ja sen käyttäytymisestä. Näitä olivat:

- aerosoli syötetään kartiomaiselle irtoamisalueelle koko pohjasynterinin poikkipinta-alalta, eikä aerosoli leviä tätä poikkipinta-alaa vastaavaa sädettä kauemmaksi leijupedin keskiakselilta, vaikka irtoamisalueella kartion poikkipinta-ala kasvaa
- leijutusvirtaus ja aerosolivirtaus kulkevat ylöspäin yhteisellä nopeudella, joka riippuu kartion poikkipinta-alasta kyseisessä pisteessä
- kuidut ovat homogeenisesti jakautuneet koko kartion tilavuuteen eli kuitujen lukumääräpitoisuus on vakio ja niiden nopeus oletetaan nolaksi, jolloin kuitujen ja aerosolin välinen nopeus on yhtäsuuri kuin aerosolin nopeus
- kuitujen kokojakauma on monodisperssi ja kuidut ovat muodoltaan sylintereitä, joiden halkaisija on d_f ja pituus l_f .

Mallinnuksessa hyödynnettiin suodatuksen tapauksessa Yhtälöä 4.7 ja kaappauksen tapauksessa Yhtälöä 4.21. Keräystehokkuuden laskemiseksi leijupedin irtoamisalue jaettiin dh paksuisiin sylintereihin, joiden säde on vakio ja vastaa leijupetikammion pohjan sädettä. Jokaiselle tällaiselle tilavuusalkiolle laskettiin oma keräystehokkuus, jolloin leijupedin kokonaiskeräystehokkuus saadaan laskettua näiden alkoiden avulla. Alkion keräystehokkuuteen vaikuttaa erityisesti virtausnopeus, joka määräytyy kartion halkaisijan mukaan kyseisellä korkeudella. Tietyllä tilavuusvirtauksella saadaan määritettyä yhtälöissä tarvittava virtausnopeus U sekä Yhtälön 4.21 hyödyntämiseen vaadittava viipymäaika dt kyseisessä tilavuusalkiossa. Edellä esitetyt oletukset on esitetty Kuvassa 4.2. Lisäksi, koska kaappauksen Yhtälö 4.21 on johdettu vesipisaroille joiden poikkileikkaus on ympyrä, arvioitiin siinä esiintyvää arvoa d ympyrän halkaisijana, jolla on sama poikkipinta-ala kuin sivusta kuvatulla sylinterillä, eli $\pi \frac{d^2}{4} = d_f l_f$. Käytetyt kuidun halkaisijan ja pituuden arvot olivat $d_f = 20\mu\text{m}$ ja $l_f = 700\mu\text{m}$ ja ne valittiin mikroskopiakuvien perusteella.

4.3 Kuitujen funktionaalisuus

Kuitujen funktionaalisuuden (tässä antibakteerisuuden) varmentamiseen ja arviointiin valmistettiin näytesarja käyttäen samaa järjestelyä kuin pienen leijupedin karakterisoinnissa. Tämä järjestely on esitetty Kuvassa 4.1. Näytteitä valmistettiin



Kuva 4.2 Leijupedin keräystehokkuuden mallinnuksessa käytetyt approksimaatiot: aerosoli (punainen nuoli) ja leijutusvirtaus (sininen nuoli) kulkevat yhteisellä nopeudella, joka riippuu korkeudesta h , aerosoli syötetään leijupedin pohjaa vastaavalta alalta kartion alkaessa leventyä, kuitujen lukumääräpitoisuus ja muoto irtoamisalueella ovat vakioita ja niiden nopeus on nolla.

kolmella nanohiukkasmateriaalilla: hopea, sinkkioksidi ja titaanidioksidi. Tarkoituksena oli valmistaa kaikilla nanohiukkasmateriaaleilla käsiteltyjä kuituja erilaisilla nanohiukkasten massapitoisuuksilla, pienistä pitoisuuksista korkeisiin. Taulukossa 4.2 on esitetty funktionaalisuustestejä varten valmistetun näytesarjan näytteiden parametrit leijupedin osalta. Leijutusvirtauksena käytettiin jälleen arvoa 25 lpm. Tavoitellut nanohiukkasten massapitoisuudet käsitellyille kuiduille olivat 250, 1000 ja 2000 mg/kg (hopealle) ja käsittelyparametrit valittiin karakterisoinnin tulosten perusteella. Näyte A1 valittiin suoraan karakterisointinäytteiden joukosta, jossa se oli näyte K13, koska sen massapitoisuus 220 mg/kg oli melko lähellä toivottua pitoisuutta.

Hopea-aerosolin tuotossa käytettiin samoja parametreja kuin karakterisoinnissa, eli lähtöaineena toimi hopeanitraatti, joka liuotettiin veteen massapitoisuudella 500 mg/ml. Prekursorin syöttö oli 2 ml/min ja liekin kaasuvirtaukset olivat 20 lpm vetyä, 10 lpm happea ja 5 lpm typpeä. Näytteen A3 kohdalla testattiin paineilman lämmitystä, mutta lämpötilavälillä 20 – 110°C ei saavutettu merkittävää parannusta ejektorilaimentimen tukkeutumisen estämiseksi.

Sinkkioksidin tuotossa käytettiin lähtöaineena sinkkinitraattiheksahydraattia, joka

Taulukko 4.2 Funktionaalisuustestejä varten valmistettujen näytteiden käsittelyparametrit.

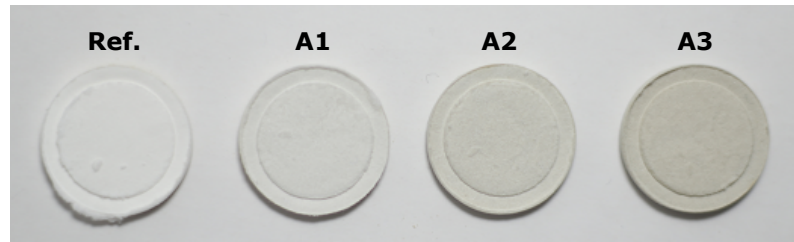
Näyte	Nanohiukkasmateriaali	Käsittelyaika (min)	Aerosolivirtaus (lpm)	Kuituerän massa (g)
Ref.	-	-	-	-
A1	Ag	40	6	10
A2	Ag	120	6	5
A3	Ag	180	6	3
Z1	ZnO	30	6	5
Z2	ZnO	120	6	5
Z3	ZnO	180	6	3
T1	TiO ₂	30	6	5
T2	TiO ₂	120	6	5

liuotettiin etanoliin. Liuoksen sinkkipitoisuus oli 100 mg/ml ja sen syöttönopeus liekkiin oli 4 ml/min. Liekin kaasut näytteessä Z1 olivat 20 lpm vetyä, 10 lpm happea ja 5 lpm typpeä. Vety toimi pirkotuskaasuna ja typpi syötettiin polttokaasujen välistä. Näytteitä Z2 ja Z3 varten jouduttiin kuitenkin muuttamaan liekin parametreja ja polttokaasujen määrää kasvatettiin stoikiometrisessä suhteessa arvoihin 25 lpm vetyä ja 12,5 lpm happea, koska alhaisempi vetysyöttö ei saanut aikaan riittävää pirkotusta. Tähän oli luultavasti syynä näytteiden valmistusten välissä polttimeen tehty pieni muutos, joka muutti sen pirkotusominaisuuksia. Paineilman lämmitystä käytettiin näytteissä Z2 ja Z3 lämpötilalla 70°C, minkä todettiin estävän ejektorilaimentimen tukkeutuminen kyseisen materiaalin kohdalla.

Titaanidioksidin lähtöaineena käytettiin TTIP:tä, joka liuotettiin isopropanoliin (IPA). Titaanin massapitoisuus liuoksessa oli 50 mg/ml ja prekursorin syöttönopeus liekkiin oli 6 ml/min. Liekkiin syötettiin 50 lpm vetyä ja 15 lpm happea. Vety toimi jälleen pirkotuskaasuna. Titaanidioksidinäytteiden valmistuksessa ei käytetty paineilman lämmitystä.

Hopealla käsitellyistä kuiduista (näytteet A1, A2 ja A3) valmistettiin nappeja antibakteerisuustestejä varten. Sellunapit valmistettiin punnitsemalla 0,2 g sellua ja lisäämällä tähän 0,3 g vettä. Kostutetusta sellusta puristettiin sylinterin ja kahden männän avulla noin 20 mm halkaisijaltaan olevia nappeja. Nappeja kuivatettiin 160°C:ssa 30 minuutin ajan. Valmiit sellunapit on esitetty Kuvassa 4.3.

Nappien antibakteerisuuden testaus suoritettiin kosketustestin avulla, jonka vaiheet on esitetty Kuvassa 3.6. Bakteerisuspension valmistuksessa käytettiin Gram-positiivisia *S. aureus* ATCC 29213 -bakteereja. Tätä suspensiota levitettiin näytenepeille 50 µl, minkä jälkeen näytteitä inkuboitii 24 h tai 48 h. Jokaista näytepistettä varten oli kolme rinnakkaista sellunappia.



Kuva 4.3 Hopeananihiukkasilla käsitellyistä kuiduista valmistettuja nappeja, jotka valmistettiin antibakteerisuustestejä varten. Hopeapitoisuus näytteessä kasvaa oikealle, mikä näkyy myös selvänä värin muutoksena.

Fotokatalyyttisillä materiaaleilla käsitellyt kuidut analysoitiin metyleenisinisen hajotuskokeella. Mittauksessa 0,2 g kuitua ja 30 ml 0,015 mMol metyleenisinisen vesiliuosta sekoitettiin keskenään petrialjassa. Petrialjassa olevaa seosta valoitettiin UV-kammiossa ja värin muutosta seurattiin valotusajan funktiona. UV-kammiossa käytettiin kuutta 15 W UVB-lamppua. Menetelmällä analysoidut näytteet olivat Taulukon 4.2 mukaisesti: Ref., T1, T2, Z1, Z2 ja Z3. Lisäksi mitattiin Ref.- ja T2-näytteiden aktiivisuus pimeässä ilman UVB-altistusta.

4.4 Suuri leijupeti

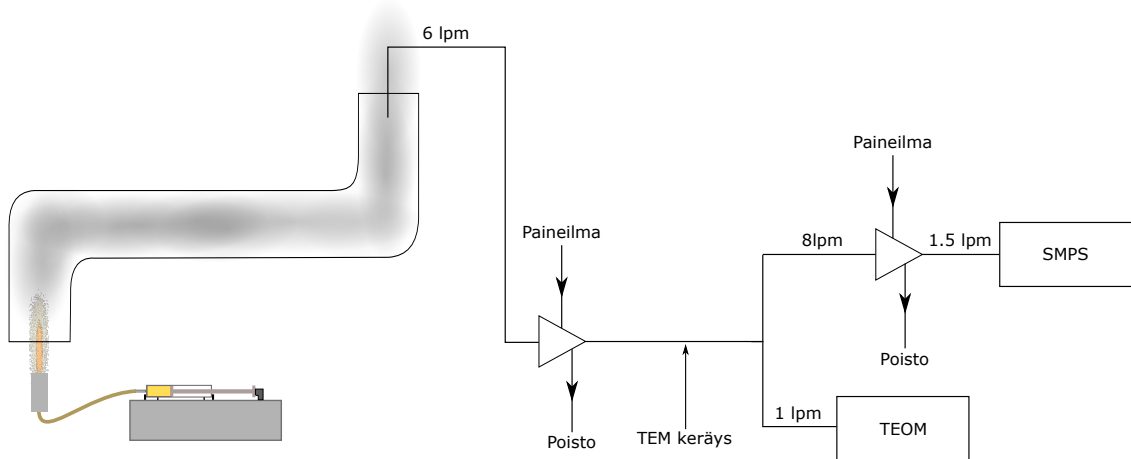
Suuren leijupedin toiminnan osoittamiseksi ja laitteen keräystehokkuuden arvioimiseksi valmistettiin kaksi näytettä, joiden parametrit on esitetty Taulukossa 4.3. Leijupedin leijutusvirtausta käytettiin arvolla 125 lpm, joka on viisinkertainen suhteessa pienen leijupedin virtaukseen. Virtausta siis kasvatettiin hieman enemmän suhteessa leijupedin koon skaalaukseen, jotta enemmän kuitua saatiin irtoamaan pedistä ja kulkeutumaan irtoamisalueelle. Aerosolivirtauksen arvona pidettiin 44 lpm, joka on yli seitsenkertainen suhteessa pienen leijupedin tyypilliseen arvoon 6 lpm. Näin suureen leijupetiin saatiin suurempi hopea-aerosolin massavuo. Tämä oli mahdollista, sillä suhteessa suurempi aerosolinsyöttökanava sai aikaan hitaamman aerosolin syöttönopeuden kammioon. Molemmissa näytteissä käytettiin samaa 20 g:n kuituerän massaa. Näytteiden valmistuksessa käytettiin samaa järjestelyä kuin pienen leijupedin kanssa ja se on esitetty Kuvassa 4.1.

Taulukko 4.3 Suurella leijupedillä valmistettujen näytteiden käsittelyparametrit.

Näyte	Nanohiukkasmateriaali	Käsittelyaika (min)	Aerosolivirtaus (lpm)	Kuituerän massa (g)
S1	Ag	30	44	20
S2	Ag	60	44	20

4.5 Aerosolien karakterisointi

Kuitujen funktionalisoinnissa käytetyt nanohiukkaset karakterisointiin Kuvan 4.4 mukaisella mittausjärjestelyllä. Mittausjärjestely on samankaltainen kuin näytteen valmistuksessa käytetty, ainoastaan leijupeti on korvattu yhdellä lisälaimentimella sekä SMPS-mittalaitteella. Lisälaimennuksella laskettiin aerosolin lukumääräpitoisuutta sopivammaksi SMPS-laitteistoa varten. SMPS-mittauksen lisäksi kerättiin TEM-näytteet ensimmäisen laimentimen jälkeen.



Kuva 4.4 Aerosolin karakterisoinnissa käytetty laitteisto. Laitteisto on sama kuin Kuvassa 4.1, mutta leijupedin tilalle on lisätty toinen ejektorilaimennin sekä SMPS-mittalaitteisto.

SMPS:llä mitattiin aerosolien liikkuvuuskojakaumat kaikille edellä esitetyille nanohiukkasmateriaaleille: hopealle, sinkkioksidille ja titaanidioksidille. Käytetyt LFS:n parametrit olivat samat kuin kuitunäytteitä valmistettaessa, lukuun ottamatta sinkkioksidia, jossa näytteen Z2 ja Z3 valmistuksessa jouduttiin kasvattamaan kaasusyöttöjä. Aerosolimittaus suoritettiin ainoastaan kaasusyötöillä 20 lpm vetyä, 10 lpm happea ja 5 lpm typpeä. Aerosolimittauksissa käytetyt LFS-parametrit on esitetty Taulukossa 4.4.

Taulukko 4.4 Aerosolien karakterisoinnissa ja TEM-keräyksissä käytetyt LFS-parametrit.

Lähtöaine	Liuotin	Massapitoisuus (mg/ml)	Nestesyöttö (ml/min)	H ₂ : O ₂ : N ₂ (lpm)
Hopeanitraatti	Vesi	500	2	20:10:5
Sinkkinitraatti heksahydraatti	Etanoli	100	4	20:10:5
TTIP	IPA	50	6	50:15:0

TEM-keräykset suoritettiin Kuvassa 4.4 osoitetusta kohdasta. Nanohiukkaset kerättiin TEM-keräysalustalle, joka on kupariverkon tukema ohut hiilikalvo. Käytetyissä keräysalustoissa hiilikalvo ei ollut yhtenäinen vaan siinä oli eri suuruisia aukkoja, mikä mahdollistaa aerosolin virtauksen keräysalustan läpi. Virtauksen mukana kulkevia nanohiukkasia kerääntyy tällöin keräysalustan pinnoille ja aukkojen reunoihin. Virtaus keräysalustan läpi saatiin aikaan erillisen pumpun avulla. Hiukkasnäytteet kerättiin kaikista tuotetuista aerosoleista ja keräyksissä käytettiin samoja LFS-parametreja kuin aerosolimittauksissa, Taulukko 4.4. TEM-keräysalustoille kerättyjä nanohiukkasia tarkasteltiin edellisessä luvussa esitellyn läpivalaisuelektronimikroskoopin TEM:in avulla.

5. TULOKSET

Tähän lukuun on koottu tulokset tuotettujen nanohiukkasaerosolien karakterisoinnista, pienen leijupedin mallinnuksesta sekä karakterisoinnista, tuotettujen kuitujen funktionaalisuudesta ja prosessin skaalaamisesta suureen leijupetiin.

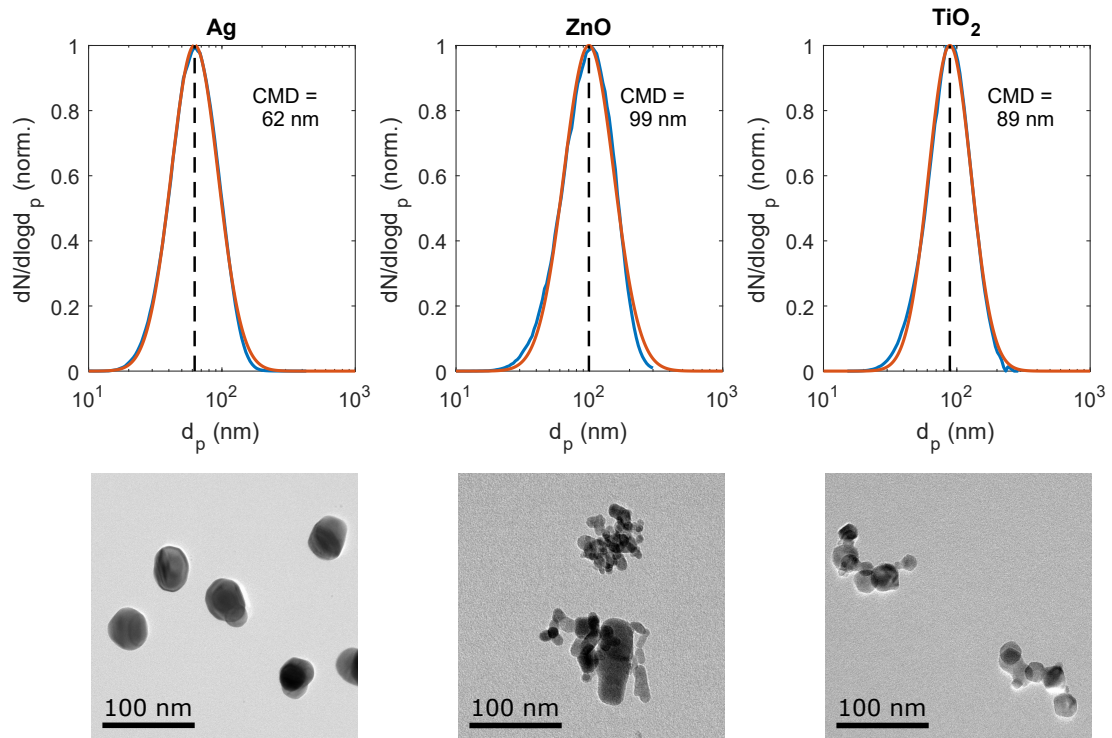
5.1 Aerosolien karakterisointi

Kuitujen käsittelyä varten tuotettujen nanohiukkasten liikkuvuuskojakaumat mitattiin SMPS-laitteistolla ja niiden morfologiaa tutkittiin TEM:llä. Mitatut kookajakaumat sekä mikroskooppikuvat hopealle, sinkkioksidille ja titaanidioksidille on esitetty Kuvassa 5.1.

Kuvaajissa varsinainen mittausdata on esitetty sinisellä käyrällä ja tähän mittausdataan on sovitettu lognormaali jakauma, joka on piirretty punaisella käyrällä. Kuvaajiin on merkitty sovitettujen jakaumien lukumäärämediaanit (*CMD*) mustalla katkoviivalla sekä lukuarvona. Lognormaalit sovitteet sopivat hyvin mittausdataan ja eroavat mitatusta jakaumasta lähinnä suurilla hiukkasko'oilla. Tämä saattaa johtua mittauksessa käytetystä laitteistosta (Kuva 4.4). Kuten jo edellisessä luvussa mainittiin, ensimmäinen ejektorilaimennin joka imee näytteen rLFS:n kanavasta, alkoi tukkeutumaan nopeasti, joka johti laimentimen laimennussuhteen kasvuun. Näin ollen jo SMPS-mittauksen aikana saattoi tapahtua laimennussuhteen kasvua, minkä seurauksena suurten hiukkasten määrää hieman aliarvioidaan mittauksessa. Johtuen LFS:n suurista massatuotoista, tuotetut hiukkaskoot olivat melko suuria, hopean *CMD* oli 62 nm, sinkkioksidin 99 nm ja titaanidioksidin 89 nm.

TEM-kuvat tukevat SMPS-mittauksella määritettyjä hiukkaskojakaumia. Kokoe-rojen lisäksi eri materiaaleista koostuvien nanohiukkasten morfologioissa havaitaan selkeitä eroja. Kuvien perusteella hopeahiukkaset ovat yksittäisiä ja pallomaisia, mutta sinkkioksidi- ja titaanidioksidihhiukkaset ovat kookkaampia agglomeraatteja, jotka muodostuvat lukuisista pienemmistä hiukkasista. Sinkkioksidissa nämä pienet hiukkaset ovat muodoltaan sauvamaisia ja titaanidioksidissa pallomaisia.

SMPS-mittausten ja TEM-kuvien perusteella saadaan karakterisoitua kattavasti



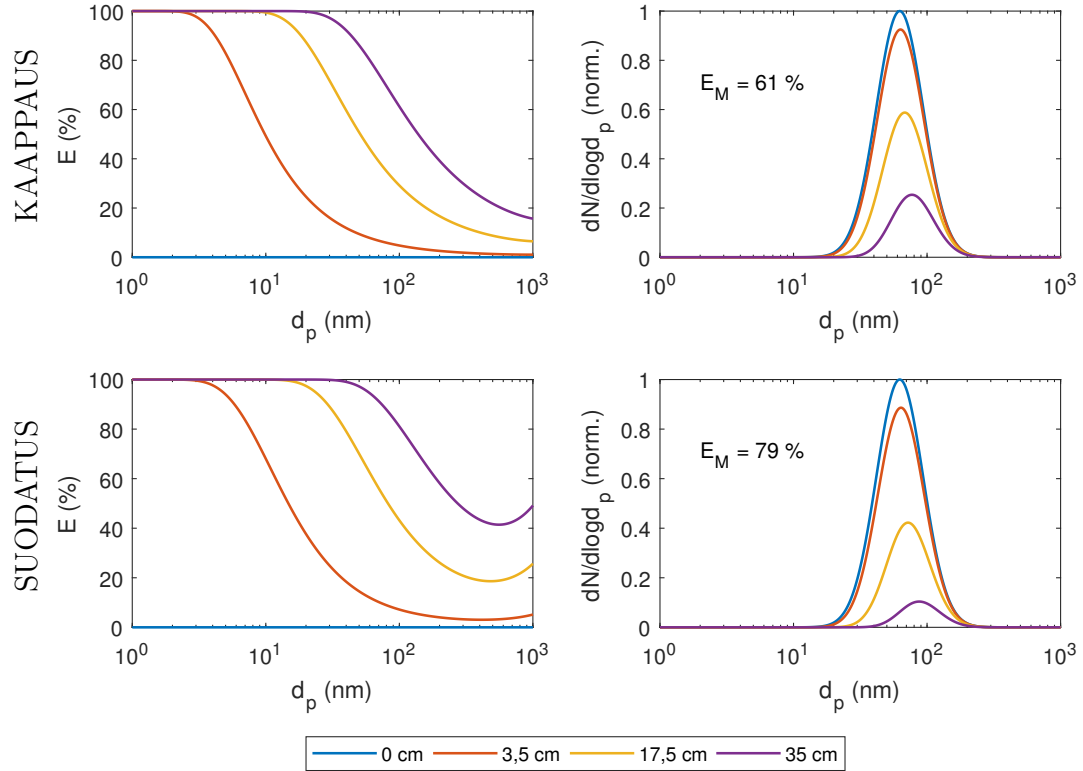
Kuva 5.1 Tuotettujen nanohiukkasten normeeratut kokojakaumat sekä TEM-kuvat. Kuvaajissa on sinisellä viivalla SMPS-mittaus ja punaisella mittaukseen sovitettu lognormaali jakauma. Kuvaajiin on lisäksi merkitty sovitettujen jakaumien lukumäärämediaanit. TEM-kuvista havaitaan, että hopeahiukkaset ovat muodoltaan pääasiassa yksittäisiä palloja, mutta sinkkioksidi ja titaanioksidi muodostavat pienemmistä hiukkasista koostuvia agglomeraatteja.

leijupetiin johdettu aerosoli. Tämä ei kuitenkaan kerro suoraan kuitujen pinnalle kerääntyvistä hiukkasista, sillä hiukkasten keräystehokkuus riippuu hiukkaskoosta. Tämän seurauksena kuitujen pinnalle kerääntyvät nanohiukkaset edustavat todennäköisesti vain osaa koko hiukkaskokojakaumasta. Tämä ilmiö on havaittavissa myös seuraavassa kappaleessa esitetyissä mallinnuksen tuloksissa.

5.2 Pienen leijupedin keräystehokkuuden mallinnus

Edellisessä luvussa esitettyjä teorioita ja approksimaatioita käyttäen mallinnettiin pienen leijupedin keräystehokkuutta. Kuvassa 5.2 on esitetty esimerkki keräystehokkuudesta hiukkaskoon funktiona (vas.) ja aerosolin kokojakauman muutoksesta (oik.) eri etäisyyksillä aerosolin syöttötasoon nähden. Arvojen laskennassa on käytetty kokonaistilavuusvirtauksen arvoa 31 lpm ja kuitupitoisuuden arvoa 10^{10} $1/m^3$. Kokonaistilavuusvirtauksen arvo on pienelle leijupedille tyypillinen arvo, mutta valittu kuitupitoisuus on todellista arvoa suurempi. Korkealla kuitupitoisuudella saadaan

mallin avulla selkeästi näkyviin keräystehokkuuden funktion muoto sekä tämän vaikutus aerosolin jakaumaan. Ylemmät kuvaajat vastaavat kaappausteorian avulla laskettuja arvoja ja alemmat vastaavasti suodatusteorian avulla laskettuja arvoja.



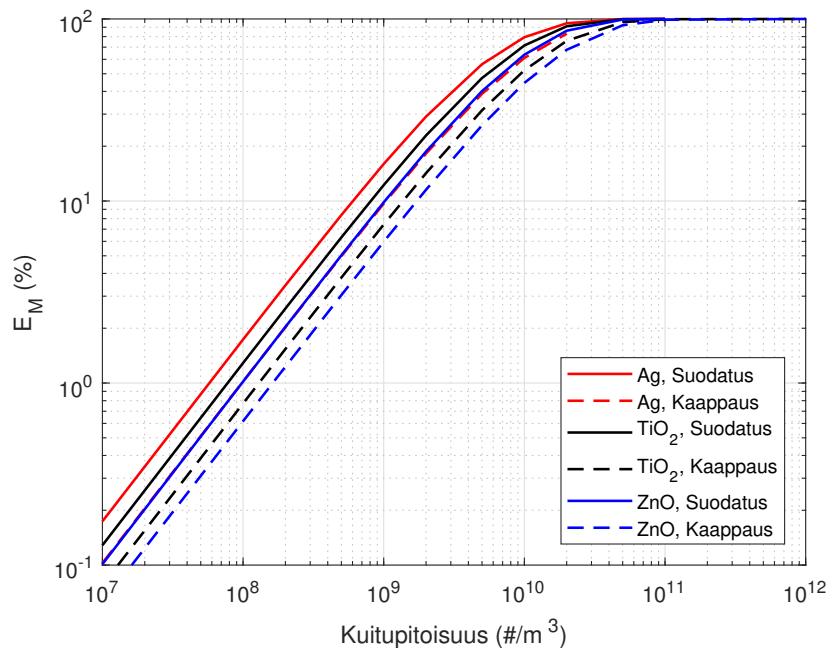
Kuva 5.2 Kaappaus- (yllä) ja suodatusteorian (alla) avulla mallinnetut pienen leijupedin keräystehokkuudet hiukkaskoonfunktiona (vas.) sekä aerosolin jakauman muutos keräyksen myötä (oik.). Molemmat ovat kuvattu eri korkeuksilla leijupedissä, suhteessa aerosolin syöttötasoon nähden, eli 0 cm:stä leijupedin maksimikorkeuteen 35 cm:in. Oikeanpuoleisissa kuvaajissa esitetty jakauma on Kuvassa 5.1 esitetty hopea-aerosoliin tehty lognormaali sovitte. Tälle jakaumalle saatiin massakeräystehokkuuden arvoksi kaappausteorialla noin 61 % ja suodatusteorialla noin 79 %, kun käytettiin kuitupitoisuuden arvoa 10^{10} 1/m^3 .

Vasemmanpuoleisista kuvaajista nähdään, että teorioiden tuottamat keräystehokkuuksien funktiot ovat saman muotoisia, mutta niissä on kuitenkin hieman eroa. Suodatusteoria antaa kaikille hiukkaskokoille hieman korkeamman keräystehokkuuden kuin kaappausteoria. Molemmista kuvaajista kuitenkin nähdään hyvin, kuinka noustaessa leijupedissä ylöspäin pienimmät hiukkaset kerätään ensimmäisenä. Suodatusteorian avulla nähdään myös, kuinka keräystehokkuus alkaa jälleen nousemaan hiukkaskoon kasvaessa lähelle yhtä mikrometriä. Sama ilmiö näkyy myös kaappausteoriassa, mutta käyrä alkaa nousta vasta hieman mikrometriä suuremmilla hiukkasilla, eikä näy tässä kuvaajassa. Pääasiallinen syy pienten hiukkasten tehokkaaseen keräämiseen on Brownin liike ja suuremmilla interseption sekä impaktion vaikutus. Näiden

väliin jää epäsuotuisa hiukkaskokoalue, jonka kerääminen on haastavampaa.

Oikeanpuoleisissa kuvaajissa nähdään, miten aerosolin jakauma muuttuu sen nous-
tessa syöttötasolta (0 cm) koko leijupedin läpi (35 cm). Jakauman huippu laskee
voimakkaasti, mutta samalla huippua vastaava hiukkaskoko muuttuu. Tässä ta-
pauksessa huippu siirtyy oikealle suurempiin hiukkaskokoihin. Syynä siirtymään on
vasemmanpuoleisissa kuvaajissa esitetyn keräystehokkuuden muoto. Kuten jo mainit-
tiin, pienemmät hiukkaset kerääntyvät helpommin kuin suuremmat hiukkaset (kun
keskitytään alle mikrometrin kokosiin hiukkasiin), joten huippu siirtyy kohti suu-
rempia kokoja, joiden kerääntyminen kuituihin on heikompaa. Kuvaajissa esiintyvä
jakauma on hopea-aerosolin SMPS-mittaukseen sovitettu jakauma, joka on esitetty
Kuvassa 5.1.

Kokeellisesti leijupedistä määritettiin ainoastaan massakeräystehokkuuden E_M arvo-
ja, joten myös mallinnuksen tuottamista keräystehokkuuksista oli järkevää laskea
nämä arvot. Kuvan keräystehokkuuksien mallinnuksessa käytetyillä parametreilla
saatiin massakeräystehokkuudeksi noin 61 % kaappausteorian avulla ja noin 79 %
suodatusteorian avulla. Nämä massakeräystehokkuuksien arvot on esitetty myös
kuvaajissa.



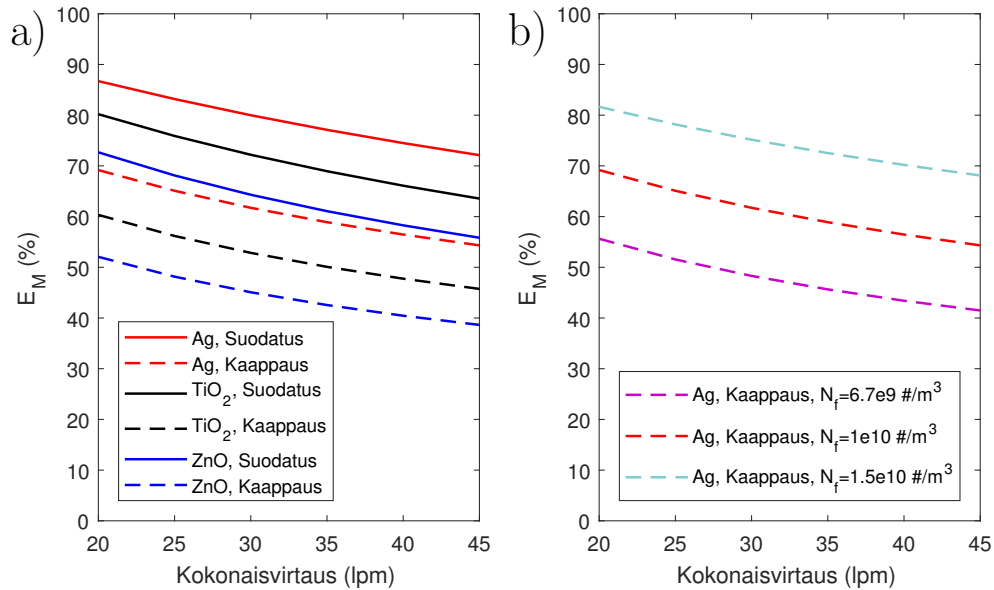
Kuva 5.3 Mallinnuksen avulla arvioitu massakeräystehokkuus kuitupitoisuuden funktiona. Mallinnus suoritettiin kaikille tässä työssä valmistetuille aerosoleille.

Kuvassa 5.3 on esitetty massakeräystehokkuus kuitupitoisuuden funktiona kaikille valmistetuille aerosoleille, käyttäen kokonaisvirtauksen arvoa 31 lpm. Massakeräyste-

hokkuus on mallinnettu molempien teorioiden avulla ja jälleen nähdään suodatusteorian antavan hieman korkeampia massakeräystehokkuuksia kaappaukseen nähden. Kuitupitoisuudella on oletetusti suuri vaikutus massakeräystehokkuuteen. Tämä vaikeuttaa mallien vertaamista todellisuuteen, sillä kammiossa vallitsevan kuitupitoisuuden määrittäminen on haastavaa. Mallinnuksessa oletetulla vakiokuitukoolla saadaan noin 100 % massakeräystehokkuus, kun kuitupitoisuus on yli 10^{11} $1/m^3$, joka vastaa hieman yli kahden prosentin tilavuusosuutta. Kuvaajasta nähdään lisäksi kuinka massakeräystehokkuus laskee hiukkaskoon kasvaessa. Hopea-aerosolin hiukkaskoko oli valmistetuista aerosoleista pienin ja sinkkioksidin suurin, minkä vuoksi hopean massakeräystehokkuuden arvot ovat korkeimmat ja sinkkioksidin alhaisimmat kaikilla kuitupitoisuuksilla.

Kuvassa 5.4 on esitetty leijupedin kokonaisvirtauksen (leijutusvirtauksen ja aerosolivirtauksen summa) vaikutus valmistettujen aerosolien massakeräystehokkuuksiin. Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa a) massakeräystehokkuudet on mallinnettu käyttäen sekä kaappaus- että suodatusteoriaa vakio kuitupitoisuudella 10^{10} $1/m^3$. Kuvaajasta nähdään selkeästi hiukkaskoon vaikutus. Hopean, jonka CMD on pienin, massakeräystehokkuus on valituilla parametreilla lähes 10 %:a korkeampi kuin CMD:n arvoltaan lähes 30 nm suuremmalla titaanidioksidilla. Samalla titaanidioksidin massakeräystehokkuus on lähes 10 %:a korkeampi kuin sinkkioksidin, vaikka näiden hiukkasten CMD:n arvojen ero oli vain 10 nm. Tämä osoittaa kuinka suuri merkitys hiukkaskoon valinnalla on parhaan mahdollisen massakeräystehokkuuden saavuttamisen kannalta. Kummankin teorian kohdalla tilavuusvirtauksen kasvu ja tästä aiheutuva virtausnopeuden kasvu heikentää hieman keräystehokkuutta. Tämä johtuu nanohiukkasten lyhyemmästä viipymästä kammiossa. Leijupeti tarvitsee kuitenkin toimiakseen riittävän suuren leijutusvirtauksen ja lisäksi suurempi leijutusvirtaus irroittaa enemmän kuituja pedistä. Kuten todettu, mallinnuksessa on oletettu vakiokuitupitoisuus eli mahdollista kuitupitoisuuden kasvua ei ole tässä huomioitu. Leijutusvirtauksen vaikutusta kuitupitoisuuteen on kuitenkin vaikea arvioida ja todellisuudessa suurempi virtaus todennäköisesti jopa kasvattaa massakeräystehokkuutta, mutta vain tiettyyn rajaan saakka. Liian suurilla nopeuksilla kuidut eivät enää 'leiju' kammiossa, vaan kulkeutuvat virtauksen mukana.

Oikeanpuoleisessa kuvaajassa b) on esitetty suodatusteorian tuottamat hopeahiukkasten massakeräystehokkuudet kokonaisvirtauksen funktiona, käyttäen kolmea eri kuitupitoisuutta. Valitun tilavuusvirtausalueen yläraja (45 lpm) on $1,5^2$ kertainen sen alarajaan (20 lpm) nähden, samoin korkein kuitupitoisuus ($1,5 \cdot 10^{10}$ $1/m^3$) on $1,5^2$ kertainen suhteessa alhaisimpaan kuvaajassa esitettyyn kuitupitoisuuteen ($6,7 \cdot 10^9$ $1/m^3$) nähden. Jos oletetaan kuitupitoisuuden kasvavan lineaarisesti suhteessa kokonaisvirtaukseen ja alkutilanteen tietojen olevan: kokonaisvirtaus 20 lpm



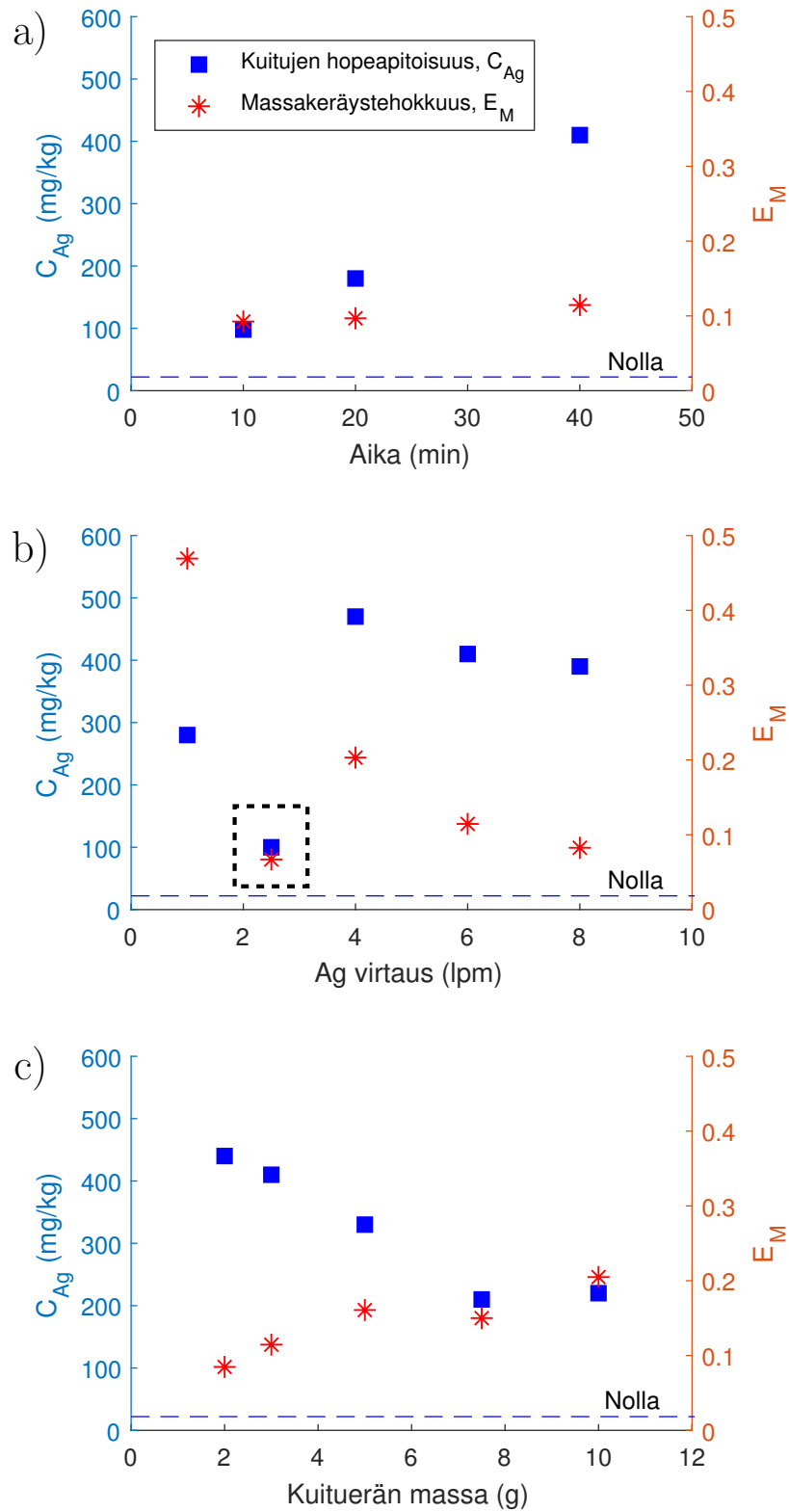
Kuva 5.4 Mallinnuksen avulla arvioitu massakeräystehokkuus leijupedin kokonaisvirtauksen funktiona. Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa a) massakeräystehokkuus on mallinnettu kaikille valmistetuille nanohiukkasaerosoleille sekä suodatus- että kaappausteorian avulla, käyttäen kuitupitoisuutta 10^{10} $1/m^3$. Oikeanpuoleisessa kuvaajassa b) on hahmoteltu sekä kuitupitoisuuden että kokonaisvirtauksen vaikutusta.

ja kuitupitoisuus ($6,7 \cdot 10^9$ $1/m^3$), havaitaan kasvattamalla kokonaisvirtausta arvoon 45 lpm massakeräystehokkuuden kasvavan arvosta 55 % arvoon 68 %. Todellinen riippuvuus kokonaisvirtauksen ja kuitupitoisuuden välillä ei todennäköisesti ole lineaarinen, mutta tämä esimerkki osoittaa ettei kokonaisvirtauksen kasvu välttämättä heikennä massakeräystehokkuutta.

5.3 Pienen leijupedin karakterisointi

Pienen leijupedin toimintaa karakterisoitiin Taulukossa 4.1 esitetyillä parametreilla valmistettujen kuitunäytteiden avulla. Mittaussarjoja oli kolme, joista kussakin muutettiin yhtä parametria. Muutetut parametrit olivat käsittelyaika, aerosolin tilavuusvirtauksen suuruus sekä kuituerän massa. Näistä kolmesta sarjasta saadut tulokset on esitetty Kuvassa 5.5. Siniset neliöt kuvaajissa osoittavat ICP-MS:llä mitattuja kuitujen hopeapitoisuuksia ja punaiset tähdet osoittavat Yhtälön 4.1 avulla laskettuja massakeräystehokkuuksia E_M . Kuviin ei ole merkitty referenssinäytteen K Ref. hopeapitoisuutta, joka jäi alle 1 mg/kg.

Käsittelyajalla ei pitäisi olla merkittävää vaikutusta E_M :een, jos kuituja ei pääse poistumaan kammiosta tai niiden kierto prosessissa ei muuten esty. Kuvan 5.5 ylimmässä kuvaajassa a) nähdään kuinka hopean massapitoisuus kuiduissa kasvaa



Kuva 5.5 Pienen leijupedin karakterisoinnin tulokset. Ylimmässä kuvaajassa a) on esitetty käsittelyajan, keskimmaisessä b) hopea-aerosolin tilavuusvirtauksen ja alimmassa c) kuituerän massan vaikutus kuitujen hopeapitoisuuteen ja siitä arvioituun massakeräystehokkuuteen. Kuvaajassa b) neliöllä korostettu mittapiste on todennäköisesti virheellinen.

lineaarisesti ajan funktiona. Erityisesti E_M :en voidaan todeta olevan lähes vakio riippumatta käsittelyajan pituudesta, kuten oli odotettavaa. Tämä osoittaa prosessin olevan stabiili ja kammion kuitupitoisuuden säilyvän lähes vakiona. Käytetyillä parametreilla E_M :n arvo on noin 10%.

Keskimmäisessä kuvaajassa b) esitetyn aerosolin tilavuusvirtauksen vaikutus on edellistä kiinnostavampi. Lukuun ottamatta näytettä K5 (korostettu neliöllä Kuvassa 5.5), jossa virtausnopeus oli 2.5 lpm, E_M laskee virtausnopeuden kasvaessa. Syytä tähän on luultavasti kasvava virtausnopeus, jolla aerosoli syötetään leijupedin keskiakselilla olevasta putkesta. Kasvava nopeus tarkoittaa lyhyempää aerosolin viipymää ja näin lyhyempää vuorovaikutusaikaa kuitujen kanssa ennen sen poistumista kammioista. Lisäksi suuri nopeus heikentää aerosolivirtauksen radiaalista sekoittumista ympäröivän virtauksen kanssa. Toisaalta kuiduista mitattu hopeapitoisuus kasvaa, kun tilavuusvirtausta lähdetään kasvattamaan arvosta 1 lpm. Tämä on kuitenkin oletettavaa, sillä leijupetiin kuljetetun hopean kokonaismassa riippuu suoraan tästä virtauksesta. Hopeapitoisuus lähtee jälleen loivaan laskuun tilavuusvirtauksen kasvaessa edelleen yli 4 lpm:n, kun viipymä lyhenee ja täten massakeräystehokkuus heikentyy merkittävästi. Näytteen K5 valmistuksessa on todennäköisesti tapahtunut jotain poikkeavaa ja se voidaan olettaa virheelliseksi.

Viimeisessä kuvaajassa c) on esitetty kuituerän massan vaikutus. Massan lisäys laskee mitattua hopeapitoisuutta, mutta kasvattaa massakeräystehokkuutta. Vaikuttaisi siltä, että kuidun massan lisääminen kasvattaa hieman kuitujen lukumääräpitoisuutta ilmassa, jolloin on todennäköisempää, että aerosolihiukkanen kohtaa kuidun. Massan lisäyksen vaikutus E_M :än vaikuttaisi kuitenkin heikkenevän, mitä enemmän massaa lisätään. Voidaankin olettaa, ettei E_M enää kasva merkittävästi vaikka kuitujen massaa kasvatettaisiin yli viimeisessä mittapisteessä käytetyn 10 gramman. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että yksittäiset kuidut irtoavat kuitupedistä ja pääsevät kulkeutumaan kartionmalliselle irtoamisalueelle vain pohjaviiralla lepäävän kuitupedin päälikerroksesta. Pienillä kuitumäärillä kuidut pääsevät irtoamaan koko kuitupedin tilavuudesta. Kun kuitujen määrää hieman kasvatetaan, kuidut pystyvät edelleen irtoamaan koko tilavuudesta, mutta määrällisesti näitä on enemmän, mikä kasvattaa kuitupitoisuutta irtoamisalueella. Jos kuitumassan määrää kasvatetaan riittävästi, sen lisääminen ainoastaan kasvattaa pedin paksuutta, eikä vaikuta enää sen päälikerrokseen, josta kuidut voivat irrota. Tällöin kuitupitoisuus ei enää kasva, eikä massakeräystehokkuus parane. Samalla hopeapitoisuus laskee, sillä kuitujen keräämän hopean määrä ei enää kasva, mutta jakaantuu entistä suuremmalle kuitumäärälle.

Mallinnusta ja karakterisoinnin tuloksia hyödyntämällä voidaan arvioida leijupedin

irtoamisalueen kuitupitoisuutta. Jos otetaan tarkastelun kohteeksi näyte K3, saadaan kuitupitoisuuden arvoksi suodatusteorian avulla $0,71 \cdot 10^9 \text{ 1/m}^3$ ja kaappausteorian avulla $1,2 \cdot 10^9 \text{ 1/m}^3$. Nämä arvot vastaavat noin 50 % ja 80 % kuituerän kokonaismassasta. Erityisesti kappasteorialle osuus on melko korkea, mutta molemmat pitoisuuden arvot ovat kuitenkin täysin mahdollisia kyseiselle kuituerän koolle.

5.4 Kuitujen funktionaalisuus

Taulukossa 5.1 on esitetty ICP-MS -menetelmällä määritetyt hopea- ja sinkkioksidinanohiukkasten massapitoisuudet funktionaalisuustestihin valmistetuista kuiduista. Näiden kuitujen valmistusparametrit löytyvät Taulukosta 4.2. Titaanidioksidinanohiukkasten massapitoisuuksia ei menetelmällä saatu määritettyä, joten niiden arvot ovat mallinnuksen avulla arvioituja.

Hyödyntäen samoilla leijupedin parametreilla valmistettujen hopea- ja sinkkioksidinäytteiden massakeräystehokkuuksia, saatiin arvioitua näitä parametreja vastaava kuitupitoisuus. Kaappausteorialle tämä arvo on $1,4 \cdot 10^9 \text{ 1/m}^3$ ja suodatusteorialle $0,76 \cdot 10^9 \text{ 1/m}^3$. Näiden arvojen avulla laskettiin massakeräystehokkuus titaanidioksidiaerosolin SMPS-mittaukseen sovitetulle lognormaalille jakaumalle, Kuvassa 5.1. Laskettu massakeräystehokkuus oli noin 10,0 % kaappausteorian avulla ja suodatusteorian avulla noin 9,4 %, joten titaanidioksidin massakeräystehokkuuden arvoksi oletettiin 10 %. Massakeräystehokkuus on hopea-aerosolille ja sinkkioksidiaerosolille mitattujen arvojen välissä, johtuen titaanidioksidin hiukkaskokojakaumasta, joka asettuu näiden kahden muun materiaalin väliin. Tätä massakeräystehokkuuden arvoa, T1 ja T2 näytteiden valmistuksessa käytettyjä leijupedin parametreja sekä näytteen valmistuksen aikana TEOM:lla mitattua titaanidioksidin kokonaismassatuottoa hyödyntäen laskettiin taulukossa esitetyt titaanidioksidinanohiukkasten massapitoisuusarvot.

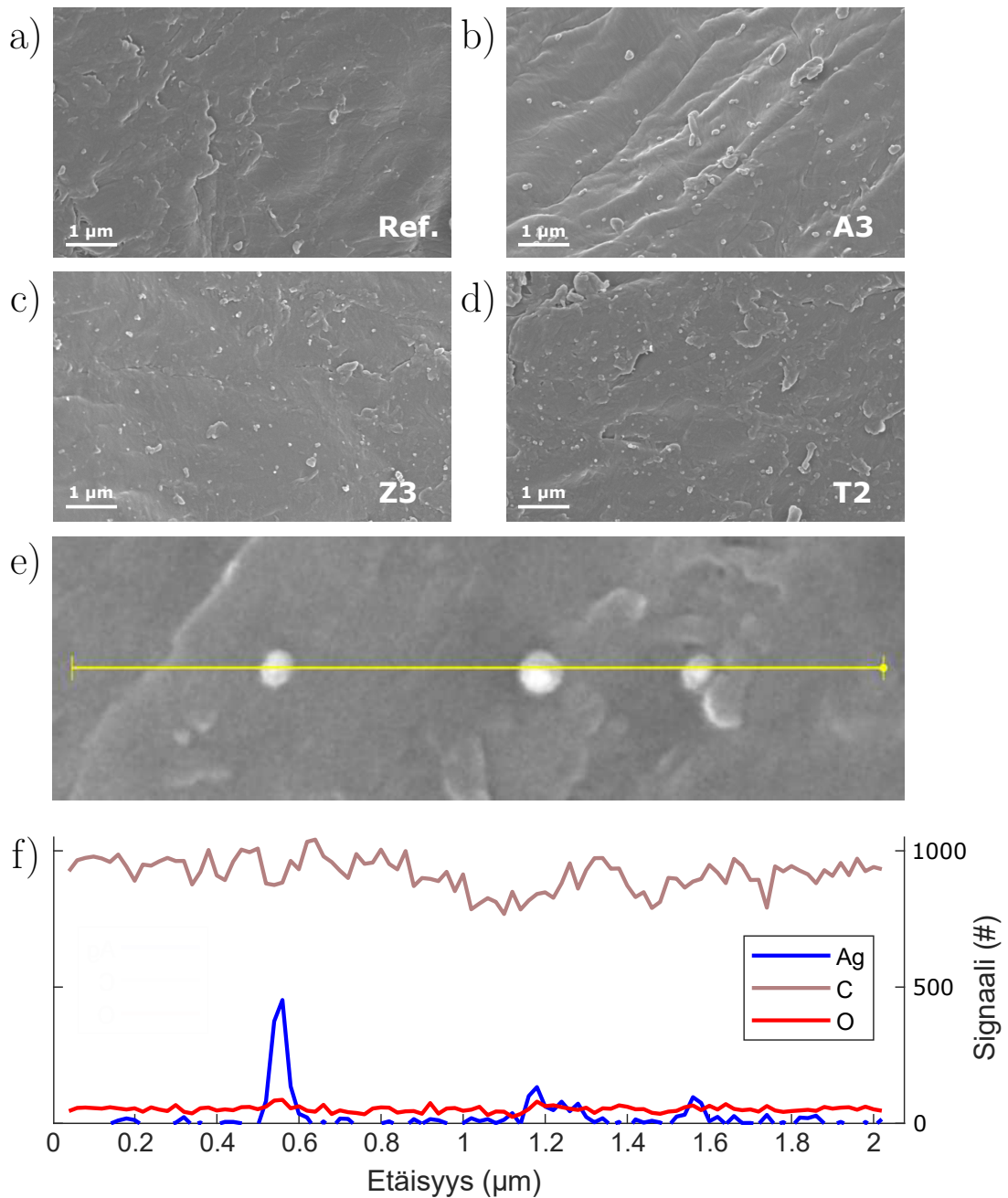
Näytteiden valmistusparametrien valinnoilla pyrittiin hopeanäytteiden kohdalla massapitoisuuksiin 250, 1000 ja 2000 mg/kg. Erityisesti näyte A3 jäi tavoitteesta merkittävästi. Kuten jo aikaisemminkin on mainittu, laitteistossa käytetty ejektorilaimennin, joka imi näytteen rLFS:n putkesta, tukkeutui herkästi. Antibakteerisuustesteihin valmistettujen näytteiden kohdalla käsittelyajat olivat huomattavasti pidempiä kuin pienen leijupedin karakterisoinnissa, joten tukkeutuminen aiheutti huomattavasti enemmän ongelmia. Tästä syystä leijupetikammioon kuljetetun hopea-aerosolin kokonaismassa jäi huomattavasti tavoitteesta. Myös näytteelle A3 arvioitu massakeräystehokkuus oli noin 2% heikompi, kuin karakterisoinnin näytteillä K1, K2 ja K3, joissa kuituerän massa ja aerosolivirtauksen suuruus olivat yhtä suuret kuin A3 näytteen valmistuksessa. Tarkkaa syytä tähän ei voida antaa, mutta on mahdollista,

Taulukko 5.1 Funktionaalisuustejä varten pienellä leijupedillä valmistettujen näytteiden massapitoisuudet. Hopea- ja sinkkioksidinäytteet analysoitiin ICP-MS -menetelmällä, mutta titaanidioksidinäytteiden pitoisuudet arvioitiin mallinnuksen perusteella.

Näyte	Nanohiukkasmateriaali	Massapitoisuus (mg/kg)	E_M (%)
Ref.	Ag	<1	-
Ref.	ZnO	<6	-
A1	Ag	220	20
A2	Ag	850	17
A3	Ag	870	8,2
Z1	ZnO	65	5
Z2	ZnO	224	3,5
Z3	ZnO	685	3,9
T1	TiO ₂	160	10
T2	TiO ₂	430	10

että näytteestä mitattu hopeapitoisuus on virheellinen. Hopeapitoisuus oli näytteessä huomattavan korkea ICP-MS -menetelmälle, jonka vuoksi näyteliuosta on jouduttu laimentamaan merkittävästi, mikä aiheuttaa epätarkkuutta analyysin tulokseen. Mittauksen suorittama taho (Eurofins) arvioi mittausedätarkkuuden oleva alle 15 %, kun hopeapitoisuus oli alle 500 mg/kg ja kyseisen näytteen kohdalla se voi olla vieläkin korkeampi. Myös Kuvan 4.3 näytenappien värien perusteella voisi olettaa näytteiden A2 ja A3 välillä olevan mitattua suurempi pitoisuusero. Erikoista on myös sinkkioksidilla käsitellyn näytteen Z2 massakeräystehokkuus, joka on merkittävästi heikompi kuin näytteen Z1. Myöskään tähän ei voida antaa varmaa selitystä.

Kemiallisen analyysin lisäksi käsiteltyjä kuituja analysoitiin elektronimikroskopian avulla. Kuitujen pinnan topografia on hyvin epätasainen ja karkea, joten nanohiukkasten selkeä erottaminen on hankalaa. Lisäksi sellukuitu on huono johdemateriaali, joten suurilla suurennoksilla kuvien ottaminen oli haastavaa, vaikka näytteet olivat pinnoitettu hiilellä sekä kullalla. Kuvissa 5.6 a) – d) on kuitenkin kuvattu referenssinäyte (Ref.) sekä näytteet A3, Z3 ja T2, joiden massapitoisuusarvot eri nanohiukkasmateriaaleja olivat korkeimmat. Näytteissä A3, Z3 ja T2 näyttäisi olevan merkittävästi enemmän pieniä rakenteita verrattuna Ref. näytteeseen. Nämä rakenteet ovat todennäköisesti nanohiukkasia. Kuten näistä kuvista voidaan päätellä, nanohiukkaset eivät peitä kauttaaltaan kuitujen pintaa, vaan ovat hajanaisesti ja nanohiukkasten tiheys pinnalla on suhteellisen alhainen. Tämä ei välttämättä ole ongelma, sillä bakteerit ovat melko kookkaita. Esimerkiksi tässä työssä käytetyt *S. aureus* -bakteerit ovat halkaisijaltaan noin 1 µm:n (Monteiro et al., 2015), jolloin ne todennäköisesti vuorovaikuttavat pinnalla muutamien nanohiukkasten kanssa.



Kuva 5.6 Kuvissa a) – d) on SEM-kuvat näytteistä Ref., A3, Z3 ja T3. Kuitujen pinta on topografialtaan karkea, joten pienten nanohiukkasten tunnistaminen on hankalaa. Leijupedissä käsitellyissä kuiduissa näyttää kuitenkin olevan enemmän pieniä rakenteita kuin referenssinäytteessä (Ref.), joten nämä voidaan olettaa nanohiukkasiksi. EDS-mittaus suoritettiin näytteelle A3 kuvassa e) merkittyä keltaista viivaa pitkin ja analyysin tulokset on esitetty paikan funktiona kuvaajassa f). Analyysi osoittaa SEM-kuvassa näkyvien kolmen rakenteen sisältävän hopeaa.

Kuvassa 5.6 e) on kolme rakennetta näytteestä A3. Keltaista viivaa pitkin mitatun EDS-analyysiin avulla voidaan näissä kolmessa rakenteessa osoittaa olevan hopeaa, sillä hopeaa vastaava EDS-signaali kasvaa selkeästi näiden kohdalla kuvaajassa f). Kuitenkin ainoastaan oikeanpuoleisesta hieman alle 100 nm:n kokoisesta kappaleesta tulee voimakas hopean signaali, joka viittaa tämän olevan suurikokoinen hopeananoihiukkanen. Kahden muun rakenteen tapauksessa signaali jää heikommaksi, mikä voi johtua siitä, että EDS:n mittauspiste ei aivan osu nanohiukkasen kohdalle tai rakenne ei ole kokonaisuudessaan hopeaa, vaan sen ympärille on kerääntynyt hyvin pieniä hopeananoihiukkasia, jotka eivät erotu kuvassa.

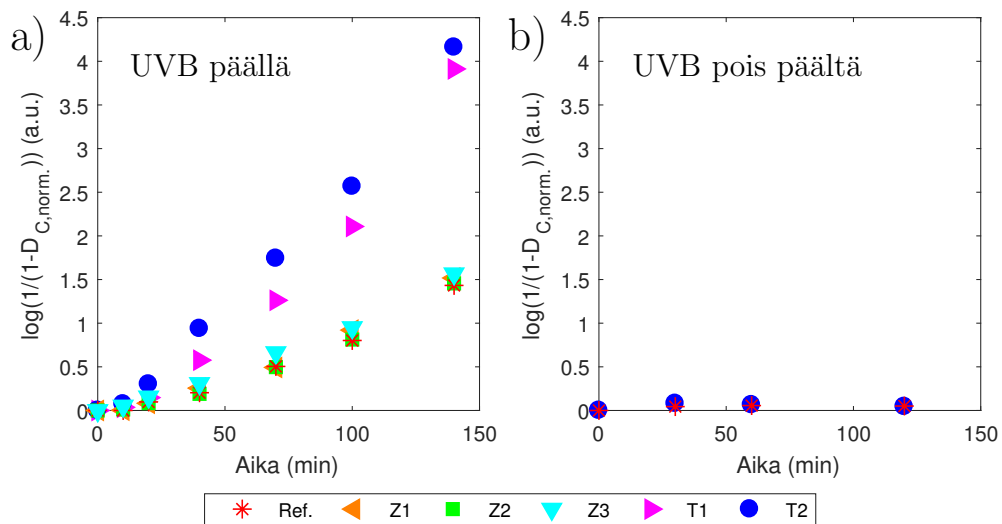
Hopealla käsiteltyjen kuitunappien antibakteerisuustestien tuloksissa oli huomattavaa hajontaa. Keskiarvoistamalla kolmesta rinnakkaisesta näytteestä saadut tulokset, saatiin näytteiden välille kuitenkin selkeät erot. Testin tulokset sekä keskiarvoistukset on esitetty Taulukossa 5.2. Kestoltaan 24 tunnin altistuksessa kaikissa hopealla käsitellyissä näytteissä bakteerien kasvu oli referenssiä vähäisempää ja hopeapitoisuuden lisäämisen nähtiin parantavan antibakteerista aktiivisuutta. 48 tunnin altistuksen jälkeen kaikki hopeaa sisältävät näytteet estivät tehokkaasti bakteerien kasvua ja ainoastaan referenssissä havaittiin selkeää kasvua. Voidaan siis päätellä, että hopealla käsitellyt kuidut olivat antibakteerisia ja vaikutusajan pidentäminen tehosti vaikutusta.

Taulukko 5.2 Taulukossa on hopealla käsitellyille kuiduille A1, A2 ja A3 suoritetun antibakteerisuustestin tulokset 24h ja 48h altistuksen jälkeen. Rinnakkaisten näytteiden välillä on suurta hajontaa, mutta keskiarvoistamalla saatiin näytteiden välille selkeät erot. Tulokset on arvioitu Kuvassa 3.7 esitetyllä asteikolla.

	24h				48h			
	Ref.	A1	A2	A3	Ref.	A1	A2	A3
1. Rinnakkainen	0	1	0	1	3	0	0	0
2. Rinnakkainen	0	0	0	1	3	0	1	0
3. Rinnakkainen	4	2	2	0	0	0	0	0
Keskiarvo	1,33	1,00	0,66	0,66	2,00	0	0,33	0

Metyleenisinisen fotokatalyyttisen hajoituksen tulokset on esitetty Kuvassa 5.7. Tulokset ovat Yhtälössä 3.5 esitettyssä muodossa, jossa suoran kulmakerroin vastaa näennäisesti ensimmäisen kertaluokan reaktiovakiota ja näin ollen näytteen aktiivisuutta. Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa a) on kaikkien analysoitujen näytteiden aktiivisuudet UVB-altistuksessa ja oikeanpuoleisessa kuvaajassa b) on Ref. sekä T2 näytteiden pimeäabsorptiot. Kuten oikean puoleisessa kuvaajassa b) selkeästi nähdään, fotokatalyyttisillä näytteillä ei ole vaikutusta MB-liuokseen ilman UV-aktivaatiota. UVB-altistuksessa kaikki näytteet osoittavat aktiivisuutta, mukaan lukien Ref. Tämä johtuu luultavasti UVB-valosta, joka on riittävän energettistä

vaikuttamaan MB:hen. Ref. näytteen aktiivisuus ei siis ole varsinaisesti fotokatalyyttisyyttä vaan mittausmenetelmän aiheuttama virhe. Kaikkien sinkkioksidilla käsiteltyjen näytteiden aktiivisuus on heikkoa ja jää samalle tasolle referenssinäytteen kanssa. Ainoastaan Z3:n mittapisteeet ovat hieman korkeammalla kuin muilla sinkkioksidilla käsitellyillä näytteillä. Titaanidioksidia sisältävien näytteiden aktiivisuus on huomattavasti korkeampi, kuin muilla näytteillä. Suurimman titaanidioksidimäärän sisältävä näyte T2 on joukon selkeästi tehokkain fotokatalyytti ja vastaavasti T1 on seuraavaksi tehokkain. Molempien titaanidioksidia sisältävien näytteiden tapauksessa MB hajosi käytännössä täydellisesti mittauksen aikana.



Kuva 5.7 Metyleenisinisen hajoituskokeen tulokset, jotka on esitetty käyttäen Yhtälössä 3.5 esitettyä muotoa. Vasemman puoleisessa kuvaajassa a) on kaikkien mitattujen näytteiden tulokset UVB -altistuksessa. Sinkkioksidia sisältävät näytteet osoittavat heikkoa aktiivisuutta, mutta titaanidioksidilla käsiteltyt näytteet ovat selkeästi fotokatalyyttisesti aktiivisia. Oikean puoleisessa kuvaajassa b) on Ref. ja T2 näytteiden pimeäabsorptio, joka osoittaa etteivät näytteet ole aktiivisia ilman UV-aktivaatiota.

Metyleenisinisen hajoituksen perusteella voidaan todeta titaanidioksidilla käsiteltyjen näytteiden olevan fotokatalyyttisesti aktiivisia ja näin ollen niiden todennäköisesti myös omaavan antibakteerista aktiivisuutta. Sinkkioksidia sisältävien näytteiden tulokset olivat heikompia, eikä täyttä varmuutta aktiivisuudesta saatu. Syynä voi olla muun muassa liian suuri hiukkaskoko, jonka tiedetään heikentävän näiden materiaalien aktiivisuutta.

5.5 Skaalautuvuus: Suuri leijupeti

Suuren leijupedin toiminnan varmistamiseksi valmistettiin kaksi näytettä. Näistä analysoidut hopeapitoisuudet sekä lasketut massakeräystehokkuudet on esitetty Taulukossa 5.3.

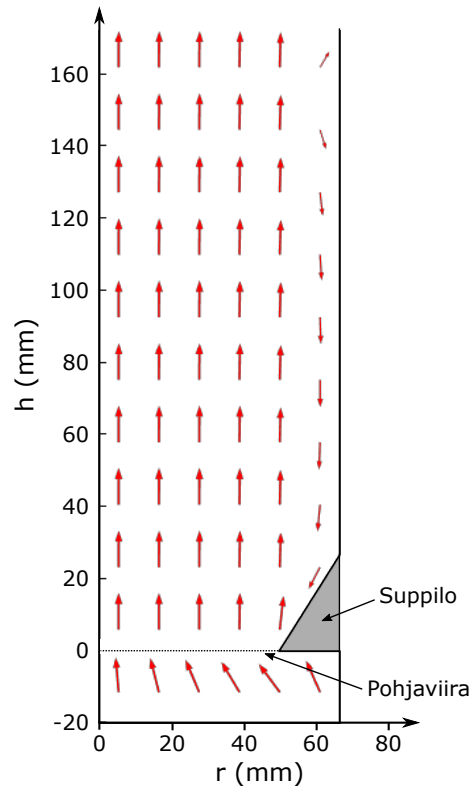
Taulukko 5.3 *Suurella leijupedillä valmistettujen näytteiden hopeapitoisuudet sekä näistä arvioidut prosessin massakeräystehokkuudet.*

Näyte	Nanohiukkasmateriaali	Massapitoisuus (mg/kg)	E_M (%)
S1	Ag	720	35
S2	Ag	880	22

Näytteiden arvioiduissa massakeräystehokkuuksissa on merkittävä ero, vaikka näytteiden valmistuksessa muutettiin ainoastaan käsittelyajan pituutta. Syynä tähän voi jälleen olla kemiallisen analyysin mittausepätaarkkuus korkeilla massapitoisuuksilla tai jokin ongelma prosessissa, jota ei ole käsittelyn aikana havaittu. Tuloksista voidaan kuitenkin todeta suuren leijupedin toimivan ja erityisesti näytteen S1 arvioitu massakeräystehokkuus on huomattavan korkea, mikä kuvastaa selkeästi skaalauksen positiivista vaikutusta keräystehokkuuteen. Lisäksi suurella leijupedillä saavutetut hopeapitoisuudet olivat huomattavan korkeita verrattuna pienellä leijupedillä valmistettuihin näytteisiin, kun huomioidaan käsittelyajan pituus. Vastaavien massapitoisuuksien saavuttaminen pienellä leijupedillä vaati noin kaksinkertaisen käsittelyajan. Tähän oleellisena syynä oli aerosolin syöttöputken halkaisijan skaalaus kolminkertaiseksi, kun leijupeti muuten skaalattiin kertoimella kaksi. Tämän seurauksena vastaava aerosolin syöttönopeus saavutetaan merkittävästi suuremmalla aerosolin tilavuusvirtauksella ja näin ollen leijupetiin kyetään kuljettamaan huomattavasti enemmän nanohiukkasia ilman keräystehokkuuden merkittävää heikentymistä. Tämä tehostaa käsittelyprosessia, kun tavoiteltu nanohiukkasten massapitoisuus saavutetaan lyhyemmällä käsittelyajalla.

Näytteiden valmistuksen aikana havaittiin, että leijupeti käsitteli kuituja hyvin epätasaisesti. Joukossa oli sekä hyvin harmaata kuitumateriaalia että lähes valkoista kuitua. Tämä johtui kuidun kerääntymisestä seinämiin. Erityisesti kuitupedin ja kartion väliin jäävä suora seinämä keräsi runsaasti kuituja, jolloin nämä kuidut olivat käsittelyn jälkeen edelleen valkoisia. Tämä voi myös aiheuttaa pitoisuuseron näytteissä, sillä kemialliseen analyysiin tarvittava näytemäärä on pieni ja vaikka näyte pyrittiin sekoittamaan homogeeniseksi, on mahdollista, että näyte oli epätasalaatuinen.

Seinämiin kerääntymisen epäiltiin johtuvan uutena komponenttina lisätystä suppilosta, jota pienessä leijupedissä ei ollut. Suppilon epäiltiin aiheuttavan seinämän viereen



Kuva 5.8 Suureen leijupetiin lisätyn suppilon vaikutus virtauskenttään. Kuvan nuolien pituus riippuu logaritmisesti virtausnopeudesta. Kuvassa on esitetty pohjasynterin puolikas. Tasolla nolla on kuvassa pohjaviira sekä suppilon alalaita. Virtausmallinnus osoittaa, että suppilo aiheuttaa sen yläpuolelle seinämään hitaan alaspäin suuntautuvan virtauksen. Tämä on todennäköinen syy kuidun kerääntymiselle sylinterin seinämään.

hyvin hitaan virtauksen, jolloin kuidut pääsevät tarttumaan siihen. Tämän ilmiön varmentamiseksi toteutettiin yksinkertainen virtausmallinnus COMSOL Multiphysics® (2017) -ohjelmiston avulla. Mallinnuksen tuottama virtauksen nopeuskenttä on esitetty Kuvassa 5.8. Kuvan nuolien pituus riippuu logaritmisesti virtausnopeudesta. Mallinnuksessa keskityttiin ainoastaan suppilon vaikutukseen virtauskentässä, joten kuvassa näkyy vain tämä alue. Kuvassa nollassa on pohjaviira sekä suppilon alalaita. Kuten virtauskentästä nähdään, suppilon yläpuolelle aiheutuu seinämän viereen hidas ja alaspäin etenevä virtaus. Tämä selittää miksi kuidut tarttuvat seinämään, eivätkä enää irtoa prosessin kuluessa. Näin ollen, vaikka suppilo kasvattaa virtausnopeutta kuitupedin kohdalla kuten oli tarkoitus, se heikentää kuidun kiertoa prosessissa. Suppilo kannattaakin tulevaisuudessa poistaa tai ainakin sen muoto tulee suunnitella uudelleen.

6. YHTEENVETO

Tässä työssä kehitettiin kuitumaiselle raaka-aineelle uusi funktionalisointimenetelmä, joka perustuu leijupeti- ja aerosolitekniiikan yhdistämiseen. Tarkoituksena oli tuottaa antibakteerisesti aktiivista sellukuitua, käsittelemällä sitä aerosolimenetelmin tuotetuilla nanohiukkasilla. Tämä toteutettiin leijuttamalla kuitumateriaalia ilman avulla leijupetireaktorissa, johon nesteliekkiruiskutuksella tuotettu aerosoli johdettiin. Tällöin ilmavirtauksessa leijuvat kuidut keräsivät ohi virtaavasta aerosolista nanohiukkaset pinnoilleen.

Menetelmää varten suunniteltiin ja rakennettiin prototyyppi-reaktori, pieni leijupeti, ja menetelmän skaalautuvuuden osoittamiseksi suuri leijupeti. Leijupedit rakentuvat kolmesta toiminnallisesta komponentista, jotka vastaavat kuidun leijutuksesta, aerosolin syötöstä sekä kuitujen käsittelystä. Kuitujen tehokas leijutus toteutettiin tangentiaalisen paineilman syötön ja mekaanisen tärhistimen avulla. Kuitujen käsittely tapahtui reaktorien kartionmuotoisessa yläosassa, johon aerosoli syötettiin koaksiaalisesti. Kartiomaisella rakenteella saavutettiin fluidin virtausnopeuden lasku korkeuden funktiona. Tämä varmisti kuitujen tehokkaan irtoamisen kuitupedistä, jonka kohdalla nopeus oli suurimmillaan, sekä pitkän viipymän käsittelyalueella, jossa virtaus hidastui.

Pienen leijupedin keräystehokkuutta mallinnettiin laskennallisesti käyttäen aerosoleille kehitettyä suodatus- ja kaappausteoriaa. Mallinnuksessa jouduttiin tekemään joitakin oletuksia ja yksinkertaistuksia, mutta se tarjosi kuvan muutamien parametrien vaikutuksesta reaktorin keräystehokkuuteen. Mallinnus osoitti selkeästi, kuinka hiukkaskoko vaikuttaa keräystehokkuuteen. Pienten hiukkasten kerääntyminen on erittäin tehokasta voimakkaan diffuusion johdosta, mutta sen vaikutus heikkenee nopeasti koon kasvaessa ja keräystehokkuus laskee. Myös käsittelyalueen kuitupitoisuuden nostolla on mallinnuksen mukaan voimakkaasti positiivinen vaikutus keräystehokkuuteen. Tämä on tietysti oletettavaa, sillä suurempi kuitujen lukumäärä tarkoittaa suurempaa todennäköisyyttä, jolla hiukkanen kohtaa kuidun. Leijupedin kokonaisvirtauksen suuruuden vaikutuksesta ei saatu mallinnuksella täyttä varmuutta, sillä virtausnopeuden kasvu laskee keräystehokkuutta, mutta kokonaisvirtauksen kasvusta mahdollisesti aiheutuvaa kuitujen lukumääräpitoisuuden kasvua on vaikea

arvioida.

Pieni leijupeti karakterisoitiin kattavasti ja sen perusteella saatuja tuloksia sekä mallinnusta hyödyntäen voidaan jatkossa valita sopivat prosessiparametrit kuhunkin tilanteeseen. Karakterisointi toteutettiin kolmen käsittelyparametrin osalta, joita olivat käsittelyaika, aerosolivirtauksen suuruus ja kuituerän massa. Käsittelyajan todettiin vaikuttavan lineaarisesti nanohiukkasten massapitoisuuteen kuiduissa ja keräystehokkuuden olevan käsittelyajasta riippumaton. Alhaisella aerosolivirtauksella saavutettiin huomattavasti korkeampi massakeräystehokkuus kuin suurella virtauksella. Tähän syynä ovat aerosolin viipymäajan lasku sekä aerosolivirtauksen heikko radiaalinen sekoittuminen kuitupitoisen leijutusvirtauksen kanssa. Kuituerän massan kasvattamisella todettiin olevan massakeräystehokkuuteen positiivinen vaikutus, mutta käyttäytyminen ei ollut lineaarista ja keräystehokkuuden kasvu hidastui massan lisäyksen funktiona. Samalla nanohiukkasten massapitoisuus kuiduissa laski. Kuidun massan lisäys todennäköisesti kasvattaa kuitupitoisuutta käsittelyalueella, mikä tehostaa keräystehokkuutta. Karakterisoinnin perusteella voidaan todeta pienen leijupedin massakeräystehokkuuden olevan hieman yli 20 % valmistetulle hopea-aerosolille, kun pyritään maksimoimaan keräystehokkuus ja saavutettu hopeapitoisuus, mutta minimoimaan käsittelyn kesto.

Karakterisoinnissa jäi selvittämättä leijutusvirtauksen suuruuden vaikutus keräystehokkuuteen. Tämän virtauksen suuruus vaikuttaa todennäköisesti merkittävästi kuitupitoisuuteen käsittelyalueella, mutta toisaalta lyhentää aerosolin viipymää reaktorissa. Näin ollen vaikutuksesta keräystehokkuutten ei voida olla varmoja pelkästään tässä työssä tehdyn mallinnuksen perusteella, vaan se vaatisi uuden näytesarjan valmistusta.

Hopealla käsiteltyjen kuitujen antibakteerisuutta arvioitiin kosketustestillä, käyttäen Gram-positiivisia *S. aureus* -bakteereja. Kuidut osoittivat selkeästi antibakteerista aktiivisuutta jo 24 tunnin altistuksessa ja mittauksessa havaittiin hopeapitoisuuden lisäyksen kasvattavan aktiivisuutta. Myös altistusajan lisäyksen voitiin todeta tehostavan vaikutusta. 48 tunnin jälkeen ei hopealla käsitellyissä kuiduissa havaittu juurikaan kasvua, toisin kuin vertailunäytteessä. Metyleenisinisen hajoituskokeella arvioitiin oksidihiukkasilla käsiteltyjen kuitujen aktiivisuutta. Kokeissa havaittiin titaanidioksidihukkasilla käsiteltyjen kuitujen olevan huomattavasti sinkkioksidilla käsiteltyjä tehokkaampia fotokatalyyttejä ja suuremman massapitoisuuden kasvattavan aktiivisuutta. Kokeet myös osoittivat oksidien aktiivisuuden vaativan ultraviolettilon tuottamaa aktivaatiota. Käsiteltyjen kuitujen aktiivisuus kyettiin siis osoittamaan sekä hopean että fotokatalyyttisten oksidien tapauksessa. Suoritettujen mittausten perusteella ei pystytä kuitenkaan määrittämään riittävää hiukkasten

massapitoisuutta eri materiaaleille, vaan se vaatisi uusien näytteiden valmistusta.

Suuri leijupeti rakennettiin mittasuhteiltaan kaksinkertaiseksi suhteessa pieneen leijupetiin, jolloin sen kuidun käsittelykapasiteetti nelinkertaistui. Suuresta leijupedistä suunniteltiin ensimmäistä muokattavampi modulaarisen rakenteen avulla ja siihen tehtiin lisäksi muutamia rakenteellisia muutoksia. Muutoksia olivat suurempi aerosolinsyöttökanava sekä suppilo, jolla kasvatettiin virtausnopeutta kuitupedin kohdalla. Suppilo ei kuitenkaan parantanut leijupedin toimintaa toivotulla tavalla, vaan saattoi jopa vaikuttaa toimintaan heikentävästi. Näin ollen suuremman leijupedin rakennetta tulisi näiltä osin kehittää. Suuren leijupedin toiminta kyettiin kuitenkin todentamaan valmistamalla kaksi näytettä. Tuloksissa havaittiin selkeästi koon skaalauksesta seurannut keräystehokkuuden parantuminen sekä aerosolinsyöttökanavan kasvatuksen hyöty käsittelyn tehostumisessa.

LÄHTEET

- Aromaa, M., H. Keskinen ja J. Mäkelä (2007). “The effect of process parameters on the Liquid Flame Spray generated titania nanoparticles”. *Biomolecular Engineering* 24, s. 543–548.
- Brooks, C. ja A. Choudhury (2002). *Tools of Failure Analysis*. Teoksessa: *Failure Analysis of Engineering Materials*. McGraw-Hill.
- Campbell, I. (1977). “E.S.R. Investigation of the Thermal Decomposition of Zinc Nitrate Hexahydrate”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, s. 487–493.
- Choi, H.-J., M. Kumita, S. Hayashi, H. Yuasa, M. Kamiyama, T. Seto, C.-J. Tsai ja Y. Otani (2017). “Filtration Properties of Nanofiber/Microfiber Mixed Filter and Prediction of its Performance”. *Aerosol and Air Quality Research* 17, s. 1052–1062.
- COMSOL Multiphysics® (2017). *versio 5.3*. Stockholm, Sweden: COMSOL AB.
- Courtecuisse, V., K. Chor, J.-F. Bocquet ja C. Pommier (1996). “Kinetics of the Titanium Isopropoxide Decomposition in Supercritical Isopropyl Alcohol”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35, s. 2539–2545.
- Dhananjeyan, M., E. Mielczarski, K. Thampi, P. Buffat, M. Bensimon, A. Kulik, J. Mielczarski ja J. Kiwi (2001). “Photodynamics and Surface Characterization of TiO_2 and Fe_2O_3 Photocatalysts Immobilized on Modified Polyethylene Films”. *The Journal of Physical Chemistry B* 105.48, s. 12046–12055.
- Dong, H. ja J. Hinestroza (2014). *Conformal Coating of Antimicrobial Silver Nanoparticles on Cationic and Anionic Cellulosic Substrates*. Toim. J. Hinestroza ja A. Netravali. Teoksessa: *Cellulose Based Composites: New Green Nanomaterials*. 2. painos. John Wiley & Sons, Inc. s. 249–260.
- Feng, J., E. Hontanon, M. Blanes, J. Meyer, X. Guo, L. Santos, L. Paltrinieri, N. Ramlawi, L. de Smet, H. Nirschl, F. Kruis, A. Schmidt-Ott ja G. Biskos (2016). “Scalable and Environmentally Benign Process for Smart Textile Nanofinishing”. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.23, s. 14756–14765.
- Ganguly, P., C. Byrne, A. Breen ja S. Pillai (2018). “Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances”. *Applied Catalysis B: Environmental*, s. 51–75.
- Gerdes, T., R. Tap, P. Bahke ja M. Willert-Porada (2006). “CVD-Processes in Microwave Heated Fluidized Bed Reactors”. Teoksessa: *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*. Springer.
- Green, D. ja R. Perry (2008). *Fluidized-bed systems*. Teoksessa: *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. 8. painos. McGraw-Hill.

- Gunell, M., J. Haapanen, K. Brobbey, J. Saarinen, M. Toivakka, J. Mäkelä, P. Huovinen ja E. Eerola (2017). “Antimicrobial characterization of silver nanoparticle-coated surfaces by “touch test” method”. *Nanotechnology, Science and Applications* 10, s. 137–145.
- Heinze, T. (2016). *Cellulose: Structure and Properties*. Toim. O. Rojas. Teoksessa: *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. Springer, Cham. s. 1–52.
- Hinds, W. (1999). *Aerosol Technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles*. 2. painos. John Wiley & Sons, Inc.
- Horio, M. (1997). *Hydrodynamics*. Toim. J. Grace, T. Knowlton ja A. Avidan. Teoksessa: *Circulating Fluidized Beds*. Springer Netherlands. s. 21–85.
- Ibănescu, M., V. Muşat, T. Textor, V. Badilita ja B. Mahltig (2014). “Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposites for functionalization of textile fabrics”. *Journal of Alloys and Compounds* 610, s. 244–249.
- Kalia, S., B. Kaith ja I. Kaur, toim. (2011). *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*. 1. painos. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Karimi, L., M. Mirjalili, M. Yazdanshenas ja A. Nazari (2010). “Effect of Nano TiO_2 on Self-cleaning Property of Cross-linking Cotton Fabric with Succinic Acid Under UV Irradiation”. *Photochemistry and Photobiology* 86, s. 1030–1037.
- Keskinen, H. (2007). “Synthesis of Nanoparticles and Preparation of Deposits by Liquid Flame Spray”. Tohtorinväitöskirja. Tampereen teknillinen yliopisto.
- Khanna, P. (2008). “Particle Tracking in a Lab-Scale Conical Fluidized Bed Dryer”. Tutkielma. University of Saskatchewan.
- Kruis, F. E., H. Fissan ja A. Peled (1998). “Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a Review”. *Journal of Aerosol Science* 29, s. 511–535.
- Kulkarni, P., P. Baron ja K. Willeke, toim. (2011). *Aerosol Measurement : Principles, Techniques, and Applications*. 3. painos. John Wiley & Sons, Inc.
- Lara, H., D. Romero-Urbina, C. Pierce, J. Lopez-Ribot, M. Arellano-Jimenez ja M. Jose-Yacaman (2015). “Effect of silver nanoparticles on *Candida albicans* biofilms: an ultrastructural study”. *Journal of Nanobiotechnology* 13.91.
- Mäkelä, J., J. Haapanen, J. Harra, P. Juuti ja S. Kujanpää (2017). “Liquid Flame Spray-A Hydrogen-Oxygen Flame Based Method for Nanoparticle Synthesis and Functional Nanocoatings”. *KONA Powder and Particle Journal* 34, s. 141–154.
- Martin, P. (1999). *Scanning electron microscopy and x-ray analysis*. Teoksessa: *Electronic Failure Analysis Handbook: Techniques and Applications for Electronic and Electrical Packages, Components, and Assemblies*. McGraw-Hill.
- MATLAB[®] (2017). *versio R2017a*. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.

- Miller, D. ja M. Florczykowski (2018). *Welding and Cutting*. Toim. A. Sadegh ja W. Worek. Teoksessa: *Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers*. 12. painos. McGraw-Hill Education.
- Montazer, M., F. Lessan ja M. Moghadam (2012). "Nano-TiO₂/maleic acid/triethanol amine/sodium hypophosphite colloid on cotton to produce cross-linking and self-cleaning properties". *The Journal of The Textile Institute* 103.8, s. 795–805.
- Monteiro, J., P. Fernandes, F. Vaz, A. Pereina, A. Tavares, M. Ferreira, P. Pereina, H. Veiga, E. Kuru, M. [van Nieuwenhze], Y. Brun, S. Filipe ja M. Pinho (2015). "Cell shape dynamics during the staphylococcal cell cycle". *Nature Communications* 6.
- Nikka, M., P. Juuti, M. Sorvali, J. Haapanen ja J. Mäkelä (2018). "Adjusting the deposition flux of flame generated aerosol nanoparticles in a coating application". Teoksessa: *AT2018, Aerosol Technology. Bilbao*.
- Nikkanen, J.-P. (2016). "Synthesis of TiO₂ by Various Methods - Structural Characteristics, Photocatalytic Activity and Usability of Powders and Coatings". Tohtorinväitöskirja. Tampereen Teknillinen Yliopisto.
- Ola, O. ja M. Maroto-Valer (2015). "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24, s. 16–42.
- O'Toole, M. (2003). *Miller-Keane Encyclopedia and Dictionary of Medicine, Nursing, and Allied Health*. 7. painos. Elsevier, Inc.
- Park, Y., J. Chung, R. Priestley ja S.-Y Kwak (2012). "Covalent assembly of metal nanoparticles on cellulose fabric and its antimicrobial activity". *Cellulose* 19, s. 2141–2151.
- Patil, R. ja D. Kadam (2012). *Hot Air Drying Design: Fluidized Bed Drying*. Toim. M. Rahman ja J. Ahmed. Teoksessa: *Handbook of Food Process Design*. John Wiley & Sons, Inc. s. 542–577.
- Posudin, Y. (2014). *Methods of Measuring Environmental Parameters*. 1. painos. John Wiley & Sons, Inc.
- Qourzal, S., A. Assabbane ja Y. Ait-Ichou (2004). "Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol". *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 163.3, s. 317–321.
- Scala, F., toim. (2013). *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*. Elsevier Science & Technology.
- Seinfeld, J. ja S. Pandis (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*. 3. painos. John Wiley & Sons, Inc.
- Sharma, K. (2010). *Characterization of Nanostructures*. Teoksessa: *Nanostructuring Operations in Nanoscale Science and Engineering*. McGraw-Hill.

- Sharon, M. ja M. Sharon (2010). *Characterization of Carbon Nanomaterials by Scanning Electron Microscopy*. Teoksessa: *Carbon Nano Forms and Applications*. McGraw-Hill.
- Simončič, B. ja D. Klemenčič (2016). "Preparation and performance of silver as an antimicrobial agent for textiles: A review". *Textile Research Journal* 86.2, s. 210–233.
- Sorvali, M., L. Vuori, M. Pudas, J. Haapanen, R. Mahlberg, H. Ronkainen, M. Honkanen, M. Valden ja J. Mäkelä (2018). "Fabrication of ultrathin multilayered superomniphobic nanocoatings by liquid flame spray, atomic layer deposition, and silanization". *Nanotechnology* 29.18.
- Taylor, H. (2001). *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Practices and Techniques*. Academic Press.
- Tikkanen, J. (1999). "Liquid Flame Spray Development and Its Applications". Tohtorinväitöskirja. Tampereen teknillinen korkeakoulu.
- Tikkanen, J., K. Gross, C. Berndt, V. Pitkänen, J. Keskinen, S. Raghu, M. Rajala ja J. Karthikeyan (1997). "Characteristics of the liquid flame spray process." *Surface and Coating Technology* 90, s. 210–216.
- van Ommen, J., J. Valverde ja R. Pfeffer (2012). "Fluidization of nanopowders: a review". *Journal of Nanoparticle Research* 14.737.
- Vuori, S. (2016). "Erialaisten selluloosamateriaalien nitraus ja karakterisointi". Tutkielma. Jyväskylän Yliopisto.
- Wendisch, M. ja J.-L. Brenguier, toim. (2013). *Airborne Measurements for Environmental Research : Methods and Instruments*. 1. painos. John Wiley & Sons, Inc.
- Winterbottom, J. (1999). *Introduction*. Toim. J. Winterbottom ja M. King. Teoksessa: *Reactor Design for Chemical Engineers*. Routledge Ltd. s. 1–14.
- Yuranova, T., D. Laub ja J. Kiwi (2007). "Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation". *Catalysis Today* 122, s. 109–117.
- Zhang, B.-T., L.-X. Zhao ja J.-M. Lin (2007). "Study on superoxide and hydroxyl radicals generated in indirect electrochemical oxidation by chemiluminescence and UV-Visible spectra". *Journal of Environmental Sciences* 8, s. 1006–1011.