

Sisällys:

1 Johdanto	3
2 Puu- ja paperikemia	5
2.1 Puun kemiallinen koostumus.....	6
2.1.1 Selluloosa	7
2.1.2 Hemiselluloosa.....	9
2.1.3 Ligniini	9
2.1.3.1 Ligniinin eristys ja tutkimus	10
2.2 Massasta paperiksi	12
2.2.1 Sulfaattisellunkeitto	13
2.2.1.1 Sulfaattikeittoliemen kemialliset reaktiot.....	15
2.2.1.2 Kemikaalien talteenotto ja regenerointi.....	18
2.2.2 Mekaaninen massanvalmistus	20
2.2.3 Massan valkaisu.....	21
2.2.3.1 Eräiden valkaisukemikaalien käyttö.....	22
2.2.4 Paperinvalmistus	24
2.2.4.1 Kiertokuitujen käyttö.....	25
2.3 Liukosellu.....	26
2.3.1 Liukosellun valmistaminen sulfiittimenetelmällä.....	26
2.3.1.1 Ligniinin reaktiot.....	28
2.3.1.2 Hiilihydraattien reaktiot.....	29
2.3.1.3 Keittokemikaalien talteenotto	29
2.3.2 Viskoosia liukosellusta	30
2.4 Muita puusta saatavia tuotteita	31
2.4.1 Mäntyöljy	Error! Bookmark not defined.
2.4.2 Sitosteroli.....	34
2.4.3 Tärpätti	36
3 Puu- ja paperikemia lukion opetussuunnitelmien perusteissa.....	38
4 Kemian oppimisesta ja opetuksesta.....	40
4.1 Kontekstuaalinen lähestymistapa	43
4.2 Verkko-opetus.....	47
4.3 Kokeellinen lähestymistapa.....	51
5 Kehittämistutkimus.....	54
5.1 Tutkimuskysymykset	54
5.2 Tutkimuksen toteuttaminen.....	55
6 Tutkimuksen tulokset.....	56
6.1 Tarveanalyysin tulokset.....	56
6.1.1 Sellunkeittomenetelmien esittely lukion kemian oppikirjoissa	56
6.1.2 Muiden massanvalmistustapojen esittely oppikirjoissa	59
6.1.3 Paperinvalmistuksen esittely lukion kemian oppikirjoissa	60
6.1.4 Puusta saatavien kemikaalien esittely lukion kemian oppikirjoissa	62
6.1.5 Puu- ja paperikemian tehtävät lukion kemian oppikirjoissa.....	65
6.1.6 Yhteenveto tarveanalyysistä	69
6.2 Puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaali	71

6.2.1 Verkko-oppimateriaalin tavoitteet.....	71
6.2.2 Verkko-oppimateriaalin toteutus.....	72
7 Johtopäätökset ja pohdinta	97
Lähteet	100
Liitteet.....	106

1 Johdanto

Puu- ja paperikemia kuuluu teknologia ja yhteiskunta –aihekokonaisuuteen nuorten lukiokoulutuksen opetussuunnitelman perusteissa (LOPS, 2003). Puu- ja paperikemian opettamiseen lukioissa on erityishaasteita. Kemian opettajilla ei ole yleensä aiheeseen koulutusta eikä saatavilla ei ole ajanmukaista opetusmateriaalia. Tieto- ja viestintätekniikka antaa Internetin kautta uusia mahdollisuuksia tukea sekä opettajien täydennyskoulutusta että nuorten puu- ja paperikemian opiskelua lukiossa. Esimerkiksi tässä tutkielmassa kehittämistutkimuksen kautta tuotettu kaikille avoin verkko-opetusmateriaali antaa tasapuolisen mahdollisuuden perehtyä tärkeään aihealueeseen.

Puu- ja paperikemialla tarkoitetaan kemialliseen metsäteollisuuteen ja selluloosan kemialliseen jalostukseen liittyvää kemiaa. Puu- ja paperikemian osaaminen on tärkeää jokaisen suomalaisen yleissivistyksen kannalta. Puu- ja paperikemialla on tärkeä ala myös Suomen taloudelle. Tämän alan osaajia tarvitaan edelleen Suomessa, jotta voidaan kehittää uusia, parempia tuotteita sekä tehokkaampia ja ympäristöystävällisempiä prosesseja.

Tässä kehitettävän puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaalin opetuksen lähestymistavaksi on valittu kontekstuaalisuus. Tämä lähestymistapa sopii erittäin hyvin puu- ja paperikemian opettamiseen, koska siinä on selkeänä kontekstina puu sekä paperi. Kontekstuaalinen lähestymistapa opetuksessa (kts. tarkemmin luku 4) vaikuttaa positiivisesti oppilaiden kiinnostukseen ja asenteisiin kemiaa kohtaan, mikä vaikuttaa ratkaisevasti oppimiseen. Aihealue antaa myös hyvän mahdollisuuden kehittää opiskelijoiden taitoja kokeellisen työskentelyn alueella.

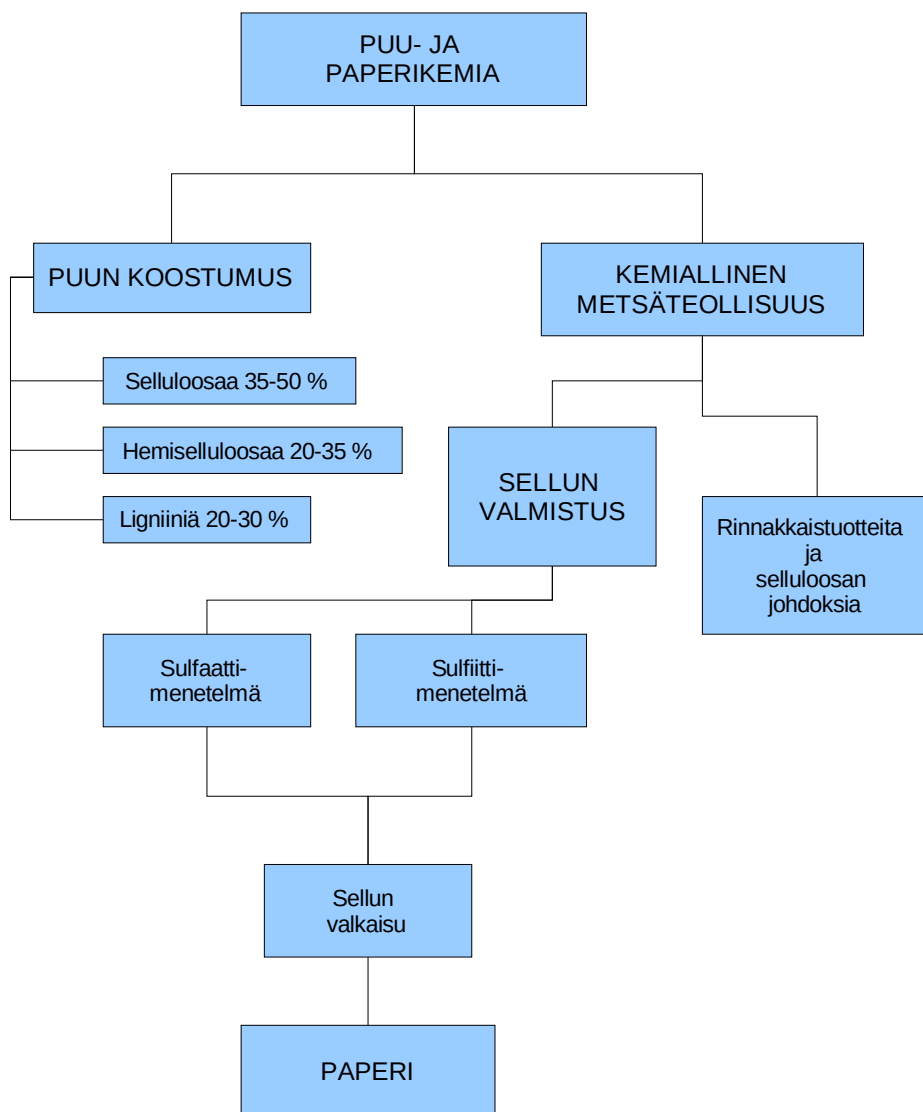
Puu- ja paperikemia valittiin tutkimusaiheeksi, koska se on sekä yleissivistyksen että Suomen kilpailukyvyn kannalta tärkeä aihe. Tutkija tutustui aiheeseen ensimmäistä kertaa toimiessaan kesälomittajana sellutehtaan vesi- ja voimalaboratoriossa vuonna 2001. Työhön kuuluivat rutiinianalyysit tehtaan vesikierroista. Kesätyöt innoittivat syventymään aiheeseen paremmin.

Teoriaosassa (luvut 2-4) käsitellään kehittämistutkimuksen viitekehyksenä puu- ja paperikemiaa, oppimista sekä nuorten lukiokoulutuksen opetussuunnitelmien perusteita puu- ja paperikemian osalta. Puu- ja paperikemiaa esitellään luvussa 2 yksityiskohtaiseksi siltä osin, mitä kehittämistutkimuksen viitekehyksenä on tarpeellista. Sellun ja paperin lisäksi muista tuotteista käsitellään mäntyöljy, tärpätti, sitosteroli ja viskoosi. Mäntyöljy ja tärpätti ovat sulfaattikeiton sivutuotteita, joten ne liittyvät hyvin pääasiaan eli sellunkeittoon. Sitosteroli on uusi suomalainen innovaatio. Toinen, vanhempi suomalainen puukemian keksintö on ksylitoli. Viskoosi on esimerkkinä selluloosan jalostuksesta. Luvussa 3 esitellään lukion valtakunnallisia opetussuunnitelman perusteiden antamia tavoitteita ja mahdollisuuksia puu- ja paperikemian opettamiseen. Oppimista käsittelevässä luvussa 4 on esitelty kemian oppimista yleisesti, kontekstuaalista lähestymistapaa, verkko-opetusta sekä kokeellisuutta puu- ja paperikemian kontekstissa.

Puu- ja paperikemian oppimateriaalin kehittämistutkimuksessa on kolme vaihetta (luvuissa 5 ja 6). Ensimmäisessä vaiheessa tehtiin tarveanalyysi olemassaolevien oppimateriaalien pohjalta. Tarveanalyysin mukaan saatiin tavoitteet verkko-oppimateriaalille. Pää tavoitteeksi asetettiin mielekkään puu- ja paperikemian oppimateriaalin suunnittelu ja valmistus. Oppimateriaalissa pyrittiin tuomaan erityisesti ympäristönäkökulma esille. Sulfaattimenetelmästä laadittiin syventävä ja laaja esittely. Tehtävistä pyrittiin saamaan soveltamista ja ongelmanratkaisutaitoja tukevia. Uusi verkko-oppimateriaali esitellään luvussa 6.2. Metsäteollisuus ry on tukenut materiaalin kehittämistyötä apurahan turvin.

2 Puu- ja paperikemia

Tässä kappaleessa kerrotaan, mitä puu- ja paperikemialla tarkoitetaan. Lyhyesti sanoen se tarkoittaa puuhun ja paperinvalmistukseen liittyvää kemiaa. Puusta valmistetaan ensin sellua, mikä perustuu kemiallisiin reaktioihin. Alla olevassa kuvassa 2.1 on käsitekartta puu- ja paperikemiasta. Käsitekartassa vasemmalla on puun koostumuksen ja oikealla on kemiallisen metsäteollisuuden haara. Puun koostumus ja kemia toimii taustatietona kemialliseen metsäteollisuuteen tutustuessa.



Kuva 2.1. Yleisluontoinen käsitekartta puu- ja paperikemiasta

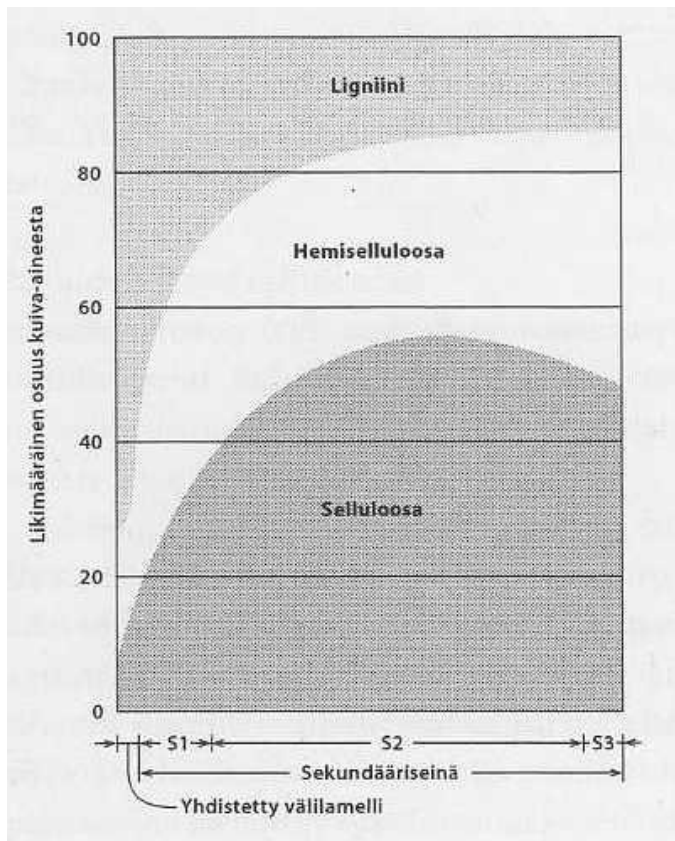
2.1 Puun kemiallinen koostumus

Puu koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä sekä pienestä määrästä muita aineita, joihin kuuluu uuteaineita, proteiineja ja joitakin epäorgaanisia aineita (lähinnä piidioksidia). Jos vertailuesimerkeiksi valitaan havupuu ja lehtipuu, niin selluloosaa on molemmissa puulajeissa suurin osa puun kuiva-aineesta (kts. taulukko 2.1). Rauduskoivu sisältää hemiselluloosaa enemmän kuin mänty. Männyssä taas on ligniiniä hieman enemmän kuin rauduskoivussa. (esim. Alén, 2000)

Taulukko 2.1. Puun eri aineosien keskimääräiset osuudet puun kuiva-aineesta (Alén, 2000, s. 29, kuvana)

Aineosa	Osuus männyssä	Osuus rauduskoivussa
selluloosa	40 %	40 %
hemiselluloosa	25-30 %	30-35 %
ligniini	25-30 %	20-25 %
muut aineet	< 5 %	< 5 %

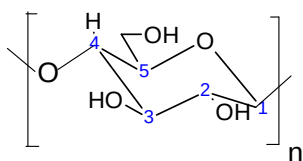
Puun soluseinässä on sisäkkäisiä kerroksia. Niiden nimet ovat ulkoapäin lueteltaessa primääriseinä, sekundääriseinä ja kyhmykerros. Solujen väliin jäävä tila on nimeltään välilamelli, ja solun keskikohtaa sanotaan lumeniksi. Sekundääriseinäessä on kolme kerrosta. Joskus puhutaan myös yhdistetystä välilamellista, jolla tarkoitetaan välilamellia ja kahden eri solun primääriseinämiä (esim. Alén, 2000). Kuva 2.2 esittää puun eri aineiden osuuksia solun kerroksissa. Kyhmykerrosta on tavattu vain kuolleissa soluissa ja se muodostuu soluliman jäännöksistä (esim. Nuortila-Jokinen, 2004). Se kestää liuottimia ja lahottajasieniä (esim. Ilvessalo-Pfäffli, 1977). Puun eri aineiden välillä on kemiallisia sidoksia. Hemiselluloosa muodostaa nk. ristisidoksia ligniinin ja selluloosan välillä (esim. Tenkanen, 2004) .



Kuva 2.2. Puun aineosien osuudet soluseinämissä ja solujen välissä (Isotalo, 2000, s. 50).

2.1.1 Selluloosa

Selluloosa muodostuu glukoosianhydridiyksiköistä. Kuvassa 2.3 on selluloosamolekyyli. Glukoosianhydridiyksiköt ovat liittyneet toisiinsa peräkkäin β -glykosidisesti $1 \rightarrow 4$ -sidoksilla. Glukoosiyksiköissä vedyt ovat liittyneet molekyyliin nähden aksiaalisesti ja hydroksi-ryhmät ekvatoriaalisesti. β -glykosidisuus tarkoittaa sitä, että joka toinen glukoosiyksikkö on kiertynyt 180° molekyyliakselin ympäri. Tästä johtuu selluloosamolekyylin lineaarisuus. Tärkkelyksellä kaikki glukoosiyksiköt ovat "samoin päin", eli siinä on α -glykosidisia sidoksia. (esim. Sihtola ja Makkonen, 1977)



Kuva 2.3. Selluloosamolekyyli.

α - ja β -glykosidisuus on osoitettu happohydrolyysin avulla. Hapoilla hydrolysoitaessa selluloosan lopputuote on glukoosi, mutta välituotteena esiintyy esimerkiksi sellobioosia ja sellotrioosia. Näissä on myös β -glykosidiset sidokset. Kun tarkastellaan tärkkelyksen dimeeriä, maltoosia, sen voidaan todeta sisältävän α -glykosidisia sidoksia. (esim. Sihtola ja Makkonen, 1977)

Selluloosamolekyyli ei ole sama asia kuin selluloosakuitu. Kuitu muodostuu fibrilleiksi kutsutuista yksiköistä. Selluloosamolekyylit asettuvat ensiksi samansuuntaisesti muodostaen alkeisfibrillejä (esim. Isotalo, 2004). Tällaisen rakenteen muodostuminen on tyypillistä selluloosan kaltaisille hydrofiilisille ja lineaarisille polymeereille (esim. Sihtola ja Makkonen, 1977). Alkeisfibrilli muodostuu, kun joukko selluloosaketjuja sitoutuu toisiinsa suurella määrällä vetysidoksia (esim. Alén, 2000). Alkeisfibrillissä on arvioitu olevan noin 40 selluloosamolekyyliä. Alkeisfibrilleistä muodostuu taas isompi kimppu – mikrofibrilli. (esim. Isotalo, 2004) Sen pystyy havaitsemaan elektronimikroskoopilla. Varsinaiseksi fibrilliksi kutsutaan makrofibrillii, joka muodostuu mikrofibrilleistä. Näistä muodostuu edelleen lamelleja, jotka voidaan havaita valomikroskoopissa. (esim. Alén, 2000 ja Isotalo, 2004)

Kuvasta 2.2 huomataan, että selluloosan määrä on suuri sekundääriseinämän keskikerroksessa. Tämän lisäksi mikrofibrillit ovat asettuneet siinä siten, että kuidun rakenne on luja ja jäykkä. Mikrofibrillit ovat 10-30 asteen kulmassa puusolun pysty akseliin nähden. Sekundääriseinämän ulkokerroksessa on lamellit ovat asettuneet ristikkäin. Siinä niitä ei ole niin paljon kuin sekundääriseinämän keskikerroksessa. (esim. Isotalo, 2004)

Selluloosa on niukkaliukoinen yhdiste. Viime vuosina on havaittu, että ionisiin nesteisiin kuuluvat aineet pystyvät liuottamaan selluloosaa. Ionisen nesteen toinen nimi on suolasula, ja sen muodostaa suuri ja epäsymmetrinen orgaaninen kationi ja epäorgaaninen anioni. Selluloosaa voidaan liuottaa butyyli-imidatsolium- tai allyyli-imidatsoliumkloridilla, tai bentsoaattipohjaisella ionisella nesteellä. (esim. Böhling, 2006)

2.1.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa koostuu heteropolysakkarideista, jotka muodostuvat erilaisista monosakkarideista. Suurin osa puun monosakkarideista on glukoosia, mannoosia, galaktoosia, ksyloosia ja arabinoosia. (esim. Wikberg, 2005) Näistä kolme ensimmäistä ovat heksooseja, ja loput kaksi pentooseja. Yleensä hemiselluloosaa on noin 25-35 % puun kuivapainosta. Lehtipuissa hemiselluloosaa on enemmän kuin havupuissa.

Hemiselluloosan koostumus riippuu puutyyppistä. Lehtipuun hemiselluloosassa on runsaasti ksylaania. Sitä on 20-30 % puun kuivapainosta. Tästä seuraavaksi tavallisin lehtipuuhemiselluloosan osa on mannaani, jota on 2-5 % puun kuivapainosta. (Tenkanen, 2004) Havupuiden hemiselluloosa-aines koostuu galaktoglukomannaaneista (n. 20 %), arabinoglukuroniksylaaneista (5-10 %) ja arabinogalaktaaneista (esim. Wikberg, 2005). Hemiselluloosan kemiallisessa rakenteessa on eroja myös puun osan mukaan. (esim. Tenkanen, 2004)

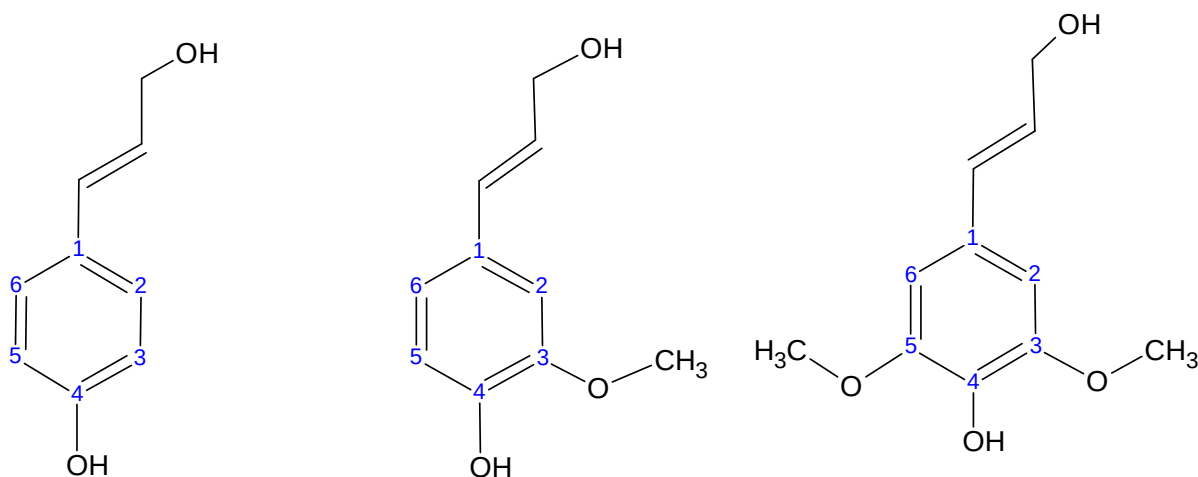
Hemiselluloosat hydrolysoituvat helposti happojen vaikutuksesta. Haaroittumisen aste vaihtelee hemiselluloosassa. Se korreloi liukoisuuden kanssa. Haaroittuneet hemiselluloosat liukenevat hyvin veteen. (esim. Tenkanen, 2004)

2.1.3 Ligniini

Ligniiniä on 20-30 prosenttia puun kuivapainosta. Kemiallisesti se määritellään amorfiseksi polymeeriksi. Rakenteeltaan se on erilainen kuin selluloosa ja hemiselluloosa. Ligniinillä on suuri vaikutus puun mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten lujuuteen. (Isotalo, 2004) Solutasolla tarkasteltuna ligniiniä esiintyy runsaasti puun soluja erottavissa välilamelleissa ja solun primääriseinämässä, eli sitä on puusolun reunoilla.

Ligniiniä muodostuu kolmen *p*-hydroksikanelialkoholin entsymaattisen dehydrautumisen kautta. Nämä kolme yhdistettä ovat a) *trans-p*-kumaryylialkoholi (*p*-hydroksifenyyliyksikkö) b) *trans*-koniferyylialkoholi (guajasyliyksikkö) ja c) *trans*-

sinappyylialkoholi (syringyyliyksikkö) (kuvassa 2.4). Suluissa edellisessä lauseessa on esitettyä vastaavan osan nimi ligniinissä.



a) *trans*-*p*-kumaryylialkoholi b) *trans*-koniferyylialkoholi c) *trans*-sinappyylialkoholi

Kuva 2.4. Ligniinin prekursorit

Nämä yhdisteet sitoutuvat toisiinsa radikaalimuotojensa kautta. Sidoksia on kolmenlaisia: eetteri-, hiili-hiili- ja esterisidos. Ligniinin yleisin sidostyyppi on β -O-4-sidos, joita on 40-60 prosenttia kaikista ligniinin sidoksista. Hiili-hiili-sidoksista 5-5- ja 5-6-sidokset ovat melko yleisiä; niitä on 5-20 prosenttia kaikista ligniinin sidoksista. Esterisidoksia on melko vähän, sekä α - että γ -tyyppiä on kumpaakin alle viisi prosenttia, β -tyyppiä on vielä vähemmän. (esim. Alén, 2000)

2.1.3.1 Ligniinin eristys ja tutkimus

Ligniinin tutkimiseen on monia menetelmiä. Kvantitatiivisesti se voidaan määrittää esimerkiksi Klasonin ligniininä tai ns. kappalukuna (esim. Holmbom ja Stenius, 2000). Kappaluvusta kerrotaan tarkemmin sulfaattisellunkeittoa käsittelevässä alaluvussa 2.2.1. Ligniiniä voidaan eristää ns. puunjauhatusligniininä tai entsymaattisesti. Puunjauhatusligniini tunnetaan paremmin englanninkieliseltä nimeltään milled wood lignin eli lyhenteenä MWL. Entsymaattinen eristäminen on parempi menetelmä useasta

syystä: se ei vahingoita ligniinin rakennetta niin paljon kuin MWL-menetelmä ja siinä on myös suurempi saanto. (esim. Holmbom ja Stenius, 2000)

Klasonin menetelmä on ollut pitkään käytössä. Se ei sovi ligniinin rakenteen tutkimiseen (esim. Holmbom ja Stenius, 2000), mutta sillä on arvioitu ligniinin osuus havupuissa. Lehtipuista ei sen sijaan voida erottaa edustavaa ligniinifraktiota tällä menetelmällä. Klasonin menetelmässä ligniini eristetään sen jälkeen, kun hiilihydraatit on hydrolysoitu rikkihapolla. (esim. Brunow, 1977)

Puunjauhatusligniini-menetelmässä puunäytettä liotetaan tolueenissa 48 tunnin ajan, jonka jälkeen puujauhetta uutetaan kahdesti dioksaanin ja veden seoksella. Tämän jälkeen näytettä puhdistetaan uudelleenkiteyttämällä. (esim. Holmbom ja Stenius, 2000)

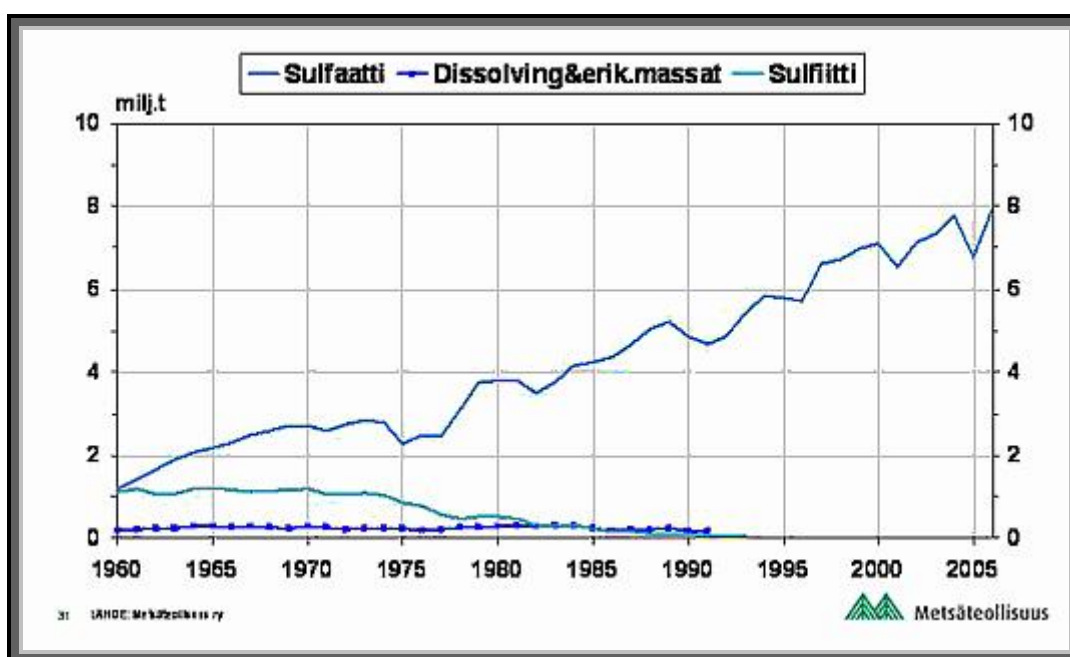
Entsyysselluloseeristysmenetelmässä sellunäytettä kuivataan ja sitä käsitellään neljä kertaa sellulaasientsyymillä. Lopuksi eristettyä ligniiniä pestään ja pakastekuivataan. Koko eristämisooperaatio vie useita päiviä. Sellu on yleensä joko valkaisuamatonta tai puolivalkaistua. Puolivalkaistusta sellusta eristettäessä osa ligniinistä saostetaan vetykloridihapon avulla. (esim. Chang, 1992) Chang mainitsee *Methods in Lignin Chemistry* -kirjassa menetelmän huonoiksi puoliksi kaksi seikkaa: entsyymit kontaminoivat ligniinin ja ligniinin mukana ”irtoaa” selluloosaa ja hemiselluloosaa (3-7 % eristetystä aineesta). Kontaminaatio häiritsee erityisesti, kun ligniiniä eristetään puolivalkaistusta sellusta. Kontaminaatioastetta voidaan arvioida eristetyn aineen typpipitoisuuden avulla. Puhdistamalla puolivalkaistua sellua tämä laskee 7,3 prosentista 2,3 prosenttiin. (esim. Chang, 1992)

Ligniinin osuus puun kuivapainosta ja ligniinin koostumus ovat erilaisia havu- ja lehtipuissa. Havupuissa on eniten guajasyyliligniiniä ja lehtipuissa guajasyylisyringyyliligniiniä (esim. Wikberg, 2005). Havupuissa ligniiniä on yleensä 25-33 % ja lehtipuissa 20-25 % (esim. Ämmälähti, 1999).

2.2 Massasta paperiksi

Massalla tarkoitetaan kemiallisten menetelmien kohdalla sellua. Paperinvalmistukseen käytettävää sellua valmistetaan pääasiassa kahdella tavalla; sulfaatti- ja sulfiittimenetelmällä. Lisäksi puusta valmistetaan liukosellua, jonka valmistamiseen käytetään sulfiittimenetelmää. Liukosellua valmistetaan muiden tuotteiden, kuten viskoosikuidun, jalostusta varten (esim. Isotalo, 2004). Nämä asiat, liukosellu ja sulfiittimenetelmä, käsitellään seuraavassa alaluvussa 2.3. Sulfaatti- ja sulfiittimenetelmän lisäksi kehitetään ns. organosolvkeittomenetelmää (esim. Isotalo, 2004).

Sulfaattisellun tuotanto on Suomessa kasvanut tasaisesti vuosina 1960-2006 (kts. kuva 2.5). Vuonna 1960 sulfaatti- ja sulfiittisellua valmistettiin vielä yhtä paljon. Sulfiittimenetelmän aiempaan suosioon vaikuttivat hyvä keittosaanto, valkaisuasteen korkea vaaleusaste ja massan helppo valkaistavuus. Sulfaattimenetelmä syrjäytti sen lähinnä ympäristöystävällisyytensä vuoksi. Tämä johtui mm. sulfaattisellun valkaisun kehittymisestä. Lisäksi siihen vaikutti se, että sulfaattimenetelmää käytettäessä raakapuun laatu sai vaihdella. (esim. Isotalo, 2004) Nykyään sulfaattisellulla on myös parempi lujuus, siinä kemikaalien regenerointi on vakiinnuttanut asemansa, siitä otetaan talteen sivutuotteita ja siinä on lyhyempi keittoaika. (esim. Alén, 2000)



Kuva 2.5. Sellun tuotanto Suomessa 1960-2006 (Metsäteollisuus ry:n www-sivut)

2.2.1 Sulfaattisellunkeitto

Sulfaattimenetelmällä valmistetaan sellua sekä havu- että lehtipuista. Havu- ja lehtipuiden sellunkeitto tapahtuu erillään toisistaan. Pohjoismaisista puulajeista käytetään mäntyä, koivua ja kuusta. Sulfaattimenetelmässä haketta keitetään natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin (Na_2S) seoksessa, jota kutsutaan lipeäksi. Keittolipeällä on erilaiset nimitykset prosessin vaiheen mukaan. Käytettyä, tummaa lipeää sanotaan mustalipeäksi, ja ennen käyttöä lipeää kutsutaan valkolipeäksi. Sulfaattimenetelmää voidaan käyttää kahdella tavalla; jatkuvana tai jaksoittaisena keittona. (esim. Isotalo, 2004)

Jatkuvatoiminen keitin on nimensä mukaisesti jatkuvasti toiminnassa. Jatkuvassa keitossa hake syötetään yhdessä valkolipeän kanssa esi-meitystorniin. Sieltä hake ja keittolipeä siirretään korkeaan keittimeen. Puu keittyy selluksi ja laskeutuu samalla alaspäin keittimessä. Ligniiniä sisältävä väkevä mustalipeä imetään ulos imusihtien kautta, jolloin keittovaihe loppuu. Keiton jälkeen massaa pestään ja sen jälkeen massa lajitellaan eli sellusta otetaan oksat, roskat ja kuitukimput pois. Oksat keitetään usein uudelleen. (esim. Isotalo, 2004)

Esi-meitystä kutsutaan impregnoinniksi, ja se on tärkeä vaihe sellunkeitossa. Valkolipeä imeytyy puuhun paine-eron, kapillaarivoimien sekä diffuusion vuoksi. Diffuusionopeuteen vaikuttaa liuoksen väkevyys, lämpötila ja pH. Hyvän impregnoitumisen vuoksi hakepalan pitäisi olla pieni. Kuitenkin, jos tehdään liian pieniä hakepaloja, kuidut rikkoutuvat. Näiden asioiden vuoksi hakepalan koko on kompromissi; sopivankokoinen hakepala on 15-40 mm:n pituinen ja 2-7 mm:n paksuinen. (esim. Isotalo, 2004)

Keiton edistymistä seurataan kappaluvun avulla. Kappaluku on verrannollinen ligniinipitoisuuteen, ja se määritetään kaliumpermanganaattitrauksella happamassa ympäristössä. Kun kappaluku kerrotaan tietyllä massalajikohtaisella kertoimella, saadaan ligniinin osuus massasta. Havupuusulfaatin kappaluvun kerroin on 0,153 ja koivusulfaatin 0,165. Kappalukumääritystä häiritsee hekseeniuronihappojen muodostuminen, ja näiden reaktio kaliumpermanganaatin kanssa. (esim. Isotalo, 2004)

Lopullinen sellun kappaluku riippuu massan puulajista ja sellun käyttökohteesta. Havupuusulfaatti keitetään kappalukualueelle 25-35 ja koivusulfaatti noin kappalukuun 20. Valkaisu-vaiheessa kappaluku pienenee lisää. (esim. Isotalo, 2004) Ligniini pyritään kuitenkin valkaistavillakin massoilla poistamaan jo keiton aikana mahdollisimman hyvin, koska valkaisukemikaalit ovat keittokemikaaleja kalliimpia. Toisaalta huomattavan alhaisten keittokappalukujen tavoittelusta on luovuttu happivalkaisun kehittymisen vuoksi. (esim. KnowPulp-demo, 2) Taulukossa 2.2 on sulfaattisellun kappalukuja ennen ja jälkeen valkaisun.

Taulukko 2.2. Eri sulfaattisellutyyppejen kappalukuja. (Dence teoks. Methods in Lignin Chemistry, s. 53, osa taulukosta 2.2.7)

Sellu	Kappaluku
Valkaistava sulfaattisellu	
havupuu	25-35
lehtipuu	14-18

Kloorivalkaistu ja alkaliuutettu sulfaattisellu	
havupuu	5-8
lehtipuu	3-6

Jatkuvatoimisten keittimien lisäksi sulfaattisellua keitetään eräkeittimissä. Eräkeitto kestää noin neljä tuntia. Ensimmäisessä vaiheessa keitin täytetään hakkeella ja valkolipeällä. Tämän jälkeen lämpötilaa nostetaan höyryn avulla, mikä kestää n. yhdestä kahteen tuntia. (esim. Isotalo, 2004) Ensin käytetään matalapaineisempaa ja sitten korkeapaineisempaa höyryä. Korkeapaineisen höyryn lisääminen aloitetaan, kun lämpötila on noin 125-130 °C ja samaan aikaan aloitetaan myös keittokaasutus. Kaasutuksessa keittimestä poistetaan ilmaa ja tärpättiä sisältävää höyryä. (esim. Häggblom ja Ranta 1966) Tästä otetaan joissakin tehtaissa talteen tärpättiä (kts. alaluku 2.4.3).

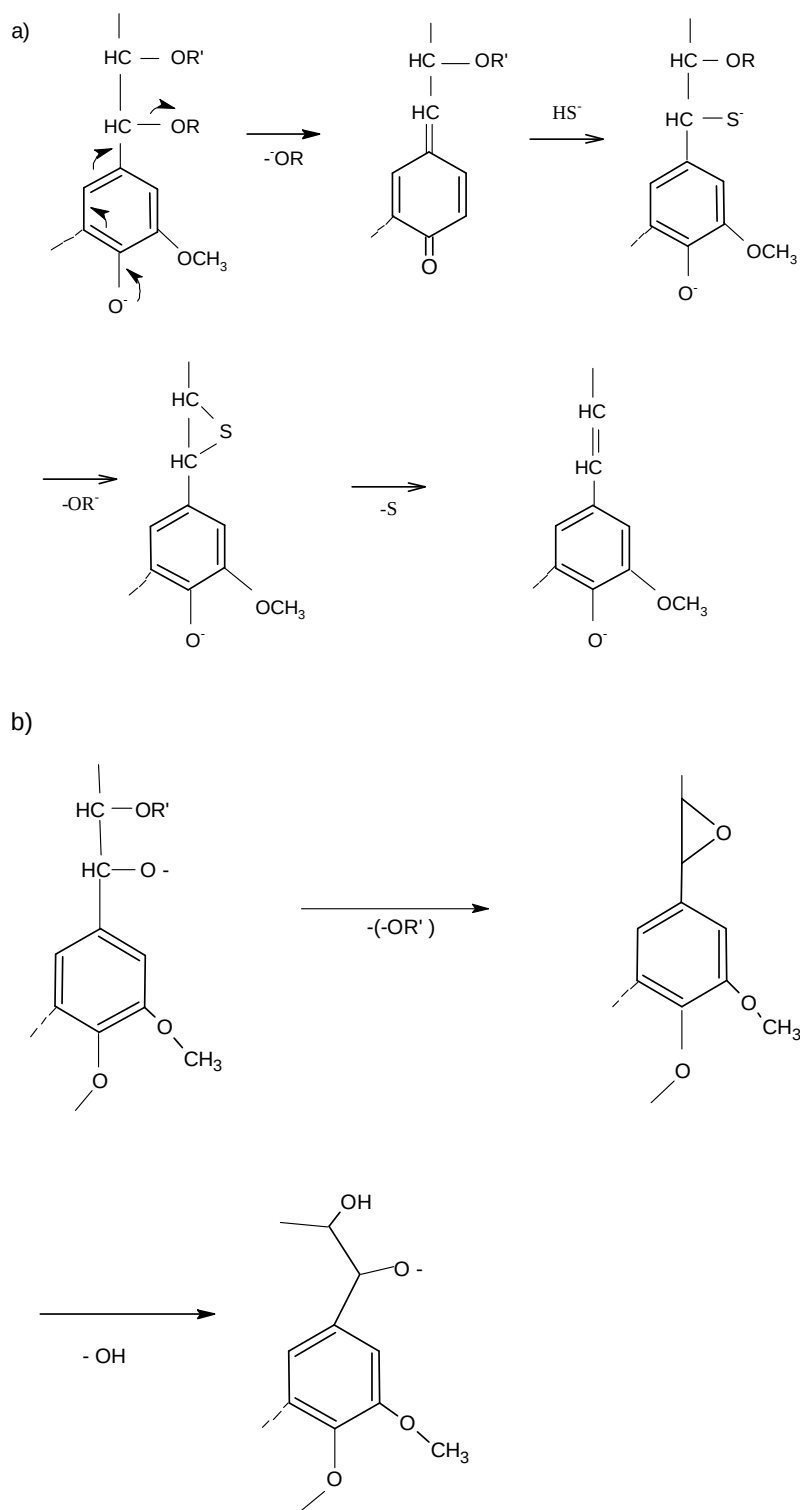
Keittovaiheen maksimilämpötila on 165-170 °C ja se kestää noin tunnista puoleentoista (esim. Isotalo, 2004). Höyryventtiilit ovat kiinni keiton aikana. Alakaasutusvaiheessa nimenmukaisesti kaasutetaan keittimen paine ja lämpötila pienemmäksi. (esim. Häggblom

ja Ranta 1966) Kun paine on laskenut sopivalle tasolle, aloitetaan tyhjennys eli pusku avaamalla puskuventtiilit. Koska keittimessä on ylipainetta, sellun pitäisi poistua sieltä itsestään.

2.2.1.1 Sulfaattikeittoliemen kemialliset reaktiot

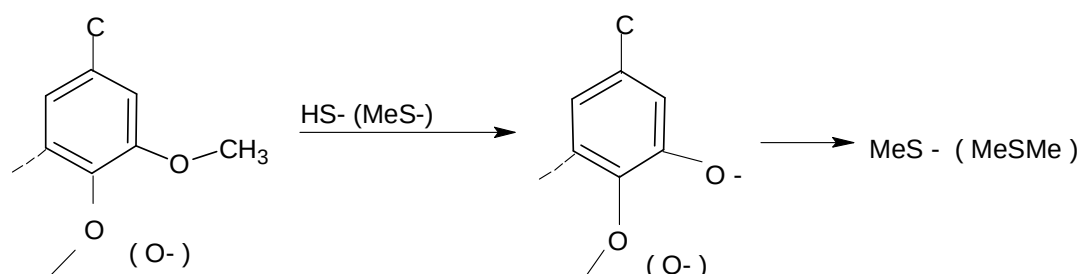
Sellunkeiton yhteydessä puhutaan delignifikaatiosta, eli ligniiniä ”hajotetaan” pienemmiksi osiksi, jolloin se liukenee keittoliemeen. Sulfaattikeitossa delignifikaatio tapahtuu pilkkoutumis-, demetyloitumis- ja kondensoitumisreaktioiden kautta. Näistä pilkkoutumisreaktion kulku on esitetty kuvan 2.6 a- ja b-kohdissa. Kuten aiemmin ligniiniä esiteltäessä todettiin, β -O-4-sidos on sen yleisin sidos. Kuvan 2.6 a-kohdassa on vapaan fenolisen ja b-kohdassa eetteröityneen, eli ei-fenolisen, aryylieetterisidoksen pilkkoutumisreaktio.

Vapaat aryylieetterisidokset reagoivat suhteellisen helposti. Reaktioketjun 2.6.a) ensimmäisessä vaiheessa katkeaa α -aryylieetterisidos. Muu osa kyseisestä reaktioketjusta havainnollistaa β -aryylieetterisidoksen katkeamista. Reaktioketjun lopputuotteena muodostuu stilbeenyhdisteitä. Ne luokitellaan 1,2-difenyylieetenin johdannaisiksi. β -aryylieetterisidos reagoi myös eetteröityneenä, vaikkakin reaktio on silloin paljon hitaampi. Eetteröityneet eli ei-fenoliset α -aryylieetterisidokset ovat stabiileja. (esim. Alén, 2000)



Kuva 2.6. a-kohdassa vapaan fenolisen α - ja β -aryylieetterisidoksen katkeaminen ja b-kohdassa eetteröityneen β -aryylieetterisidoksen katkeaminen. (Alén, 2000, s. 67, Kuva 7.a ja b.)

Demetyloitumisessa muodostuu rikkiyhdisteitä, kuten metyylimerkaptania ja dimetyylisulfidia. Nämä ovat ilmansaasteita. Reaktion saavat aikaan vetysulfidi- tai metyyllisulfidi-ionit. Tämä reaktio on esitetty kuvassa 2.7.

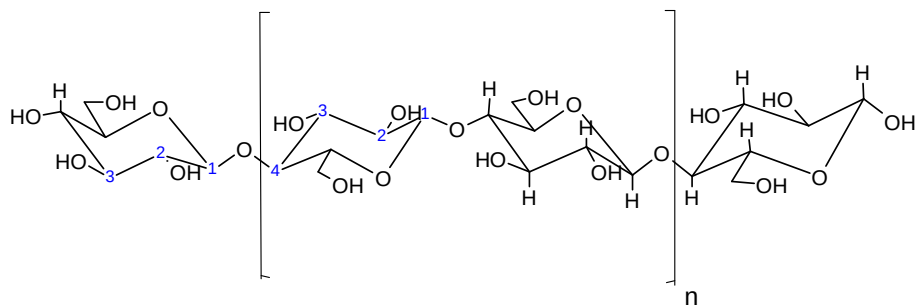


Kuva 2.7. Demetylaatio. (Alén, 2000, s. 67, Kuva 7. c.)

Kondensoitumisreaktiossa liuokseen muodostuneet fenoliset hydroksyyliit reagoivat keskenään, jolloin syntyy hiili-hiilisidoksia. Nämä sidokset eivät katkea alkalisissa oloissa, ja tämän vuoksi kaikkea ligniiniä ei voi poistaa. (esim. Isotalo, 2004)

Hiilihydraattien reaktioita sulfaattikeitossa ovat alkalinen hydrolyysi ja päätepilkkoutumisreaktio (engl. peeling off). Päätepilkkoutumista hillitsee pysäytysreaktio (engl. 'stopping'). Alkalinen hydrolyysi tapahtuu erittäin hitaasti ja se on merkittävä vasta korkeammissa lämpötiloissa (160-170 °C). Siinä hiilihydraatti pilkkoutuu ja muodostuu lisää pelkistäviä pääteryhmiä. Päätepilkkoutumisreaktio iskee juuri näihin ryhmiin. (esim. Alén, 2000) Kuvassa 2.8 on esitetty, millaisia pelkistävä ja ei-pelkistävä pääteryhmä ovat.

Päätepilkkoutumisreaktiossa selluloosasta tai hemiselluloosasta irtoaa monosakkaridisyksiköitä, joista muodostuu erilaisia karboksyylihappoja. Päätepilkkoutumisen voi pysäyttää pysäytysreaktio, jossa muodostuu metasakkariinihappopääteryhmiä. Päätepilkkoutumisreaktio vahingoittaa enemmän hemiselluloosaa kuin selluloosaa, koska sillä on korkea polymeraatioaste sekä kiteinen rakenne. Selluloosan tapauksessa tapahtuu vain muutamia kymmeniä glukoosiyksikön välistä katkeamista ennen kuin pysäytysreaktio tulee mukaan. (esim. Alén, 2000)

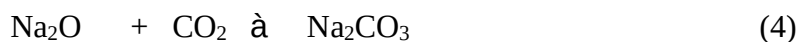
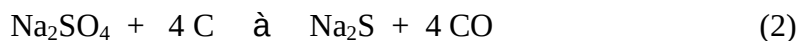


Kuva 2.8. Selluloosamolekyyli. Vasemmassa päädyssä on ei-pelkistävä pääterryhmä ja oikeassa pelkistävä. (Isotalo, 2004, s. 42)

2.2.1.2 Kemikaalien talteenotto ja regenerointi

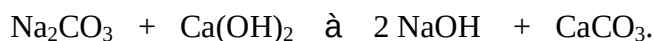
Prosessissa käytetty keittoliuos otetaan talteen ja regeneroidaan valkolipeäksi. Kemikaalien regenerointi voidaan tehdä esimerkiksi glaubersuolalla. Glaubersuola tarkoittaa natriumsulfaattia, ja siitä sellunvalmistusmenetelmä on saanut nimensä. Soodakattilassa natriumsulfaatti pelkistyy natriumsulfidiksi, joka on toinen keittokemikaaleista. Valkaisukemikaalina käytettävää klooridioksidia (ClO_2) joillakin menetelmillä valmistettaessa syntyy myös natriumsulfaattia, jota voidaan hyödyntää tässä. (esim. Isotalo, 2004)

Regenerointi aloitetaan väkevöimällä mustalipeää. Väkevöinti tapahtuu haihduttamalla vettä pois. Väkevyyttä ilmaistaan kuiva-ainepitoisuudella, joka on väkevöidyllä mustalipeällä noin 65-85 %. (esim. Isotalo, 2004) Väkevöityyn mustalipeään lisätään natriumsulfaattia (Na_2SO_4) ja nämä poltetaan soodakattilassa. Orgaanisen aineen kanssa poltettaessa natriumsulfaatista tulee natriumsulfidia (reaktioyhtälöt 1-3 kuvassa 2.2.1.2). Sellunkeitossa natrium sitoutuu orgaanisiin yhdisteisiin. Nyt orgaaninen aines palaa ja natrium muodostaa natriumoksidia (Na_2O), joka reagoi edelleen poltossa muodostuneen hiilidioksidin kanssa natriumkarbonaatiksi (Na_2CO_3) eli soodaksi (kts. kuva 2.9 kohta 4).



Kuva 2.9. Soodakattilassa tapahtuvat kemialliset reaktiot (Isotalo, 2004).

Soodan ja natriumsulfidin muodostamaa ainetta kutsutaan soodasulaksi. Soodasula liuotetaan heikkovalkolipeään. Sitä muodostuu meesan, eli kalsiumkarbonaatin, pesussa. Tämä tapahtuu myöhemmin prosessissa. Soodasulan ja heikkovalkolipeän muodostamaa ainetta kutsutaan viherlipeäksi. (esim. Isotalo, 2004) Viherlipeän annetaan reagoida sammutetun kalkin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kanssa. Reaktiossa muodostuu kalsiumkarbonaattia (CaCO_3) ja natriumhydroksidia (NaOH) eli toista valkolipeän aineosaa. Tätä reaktiota kutsutaan kaustisointireaktioksi, ja sen reaktioyhtälö on (esim. Isotalo, 2004):



Muodostunut natriumhydroksidi ja kalsiumkarbonaatti otetaan erilleen toisistaan. Kalsiumkarbonaattia kutsutaan meesaksi, ja se pestään, suodatetaan ja poltetaan. Näiden vaiheiden jälkeen muodostunutta kalsiumoksidia (CaO) voidaan käyttää sammutettuna kalkkina kaustisointireaktiossa. (esim. Isotalo, 2004)

Nykyisin rikkikemikaalien talteenotto on hyvin tehokasta, ja siksi valkolipeän rikkipitoisuus saattaa nousta liian suureksi. Tämä aiheuttaa korroosiota laitteistossa. Selluteollisuudessa puhutaan sulfiditeetista, joka tarkoittaa natriumsulfidin osuutta natriumhydroksidin ja natriumsulfidin seoksesta. Korroosion vuoksi sulfiditeetin arvo ei saa ylittää 35-40 %. Jos natriumia tarvitaan lisää, sitä voidaan lisätä natriumhydroksidin tai natriumkarbonaatin muodossa. (esim. Isotalo, 2004)

2.2.2 Mekaaninen massanvalmistus

Massaa valmistetaan myös mekaanisesti. Tällöin tuotetta kutsutaan yleensä hiokkeeksi tai hierteeksi (kts. Taulukko 2.3). Lisäksi on olemassa puoliselä, jota valmistettaessa käytetään tehokkaasti hyväksi sekä kemiallisia että mekaanisia menetelmiä, kun taas kemimekaanisissa menetelmissä kemiallisia menetelmiä ei hyödynnetä niin hyvin. Puolisellua on esimerkiksi NSSC-massa (Neutral Sulfite Semi Chemical). (esim. Isotalo, 2004)

Taulukko 2.3. Mekaanisesti valmistettujen massojen tyyppejä ja näiden lyhenteitä (Isotalo, 2004, s. 60).

Lyhenne	Englanninkielinen nimi	Suomenkielinen nimi
GW	groundwood	hioke
PGW	pressure groundwood	painehioke
RGW	refiner groundwood	hierre
TMP	thermomechanical pulp	kuumahierre
CTMP	chemithermomechanical pulp	kemikuumahierre
CMP	chemimechanical pulp	kemimekaaninen massa

Hioketta valmistetaan kuorituista puupölleistä, jotka ovat tavallisimmin kuusta. Ligniiniä pehmennetään kuuman veden avulla. Pöllit hioutuvat hiomakiveä vasten. Kun hiontaprosessi paineistetaan, saadaan painehioketta. (esim. Isotalo, 2004)

Hierrettä valmistettaessa puu kuoritaan ja haketetaan. Tämän jälkeen hakepalat kuidutetaan levykuiduttimilla. Kuumahierrettä valmistettaessa hake käsitellään höyryllä. Tämä tapahtuu esilämmittimessä, jossa lämpötila on 115-135 °C ja paine 100-300 kPa. Kun tähän lisätään lievä kemikaalikäsittely (NaOH ja Na₂SO₄), massa on kemikuumahierrettä. (esim. Isotalo, 2004) Kemikuumahierre on yksi kemimekaanisen massan tyyppi (esim. KnowPulp-demo, 1).

Mekaanisesta massasta valmistetun paperin hyviä puolia ovat hyvä opasiteetti (läpinäkymättömyys), ja huonoja puolia ovat huonot lujuusarvot ja huono vaaleuden pysyvyys (esim. Isotalo, 2004 sekä Levlin ja Komppa, 1992). Lujuus paranee käytettäessä lämpö- ja/tai painekäsittelyä, ja valkaisu tietenkin vaikuttaa vaaleuden pysyvyyteen.

Mekaanista massaa on myös edullista kuljettaa ja varastoida keveytensä ja hyvän kokoonpuristuvuutensa vuoksi (esim. Levlin ja Komppa, 1992). Mekaaninen massa antaa paperille hyvän pohjanmuodostuksen (esim. Isotalo, 2004).

Termomekaanista massaa valmistettaessa puun hemiselluloosan glukomannaania liukenee prosessivesiin. Sitä käytetään jo parantamaan paperikoneen ajettavuutta ja parantamaan valmiin paperin ominaisuuksia sekä myös lisääineena lääkeaineissa ja terveysvaikutteisissa elintarvikkeissa. Uusia käyttökohteita tutkitaan. (esim. Willför ja Holmbom, 2004)

2.2.3 Massan valkaisu

Massa valkaistaan ennen paperinvalmistusta, koska jäännösligniiniä halutaan vähentää. Massan vaaleus voidaan määritellä heijastuskykynä. Heijastuskykyyn vaikuttaa absorptio- ja valonsirontatekijät, joista absorptiota voidaan valkaisulla muuttaa. Valonsirontaan vaikuttavat esim. puulaji ja sellunvalmistusmenetelmä. Valkaisulla pyritään myös vaaleuden pysyvyyteen, ja sen merkitys vaihtelee käyttötarkoituksesta riippuen. (esim. Isotalo, 2004)

Valkaisukemikaalit voidaan jakaa hapettaviin, pelkistäviin ja uuttaviin kemikaaleihin (kts. taulukko 2.4). Ne ovat varsinaisia valkaisijoita, ja niiden lisäksi on apuaineita. Apuaineita käytetään esimerkiksi epäsuotuisten aineiden poistamiseen tai inhibiittorina. Metallikationit huonontavat vaaleuden pysyvyyttä, ja ne voidaan poistaa rikkidioksidilla. (esim. Isotalo, 2004) Hapettavia kemikaaleja on runsaasti ja niitä on lueteltu taulukossa 2.4.

Uutena valkaisussa käytettävänä aineena mainittakoon entsyymit. Tällä hetkellä entsyymeistä vain ksylanaasi on käytössä. Sitä käytetään ennen varsinaista valkaisua ksylaenin poistamiseen kuidun pinnalta, jolloin seuraavien vaiheiden kemikaalit voivat reagoida helpommin. Näin valkaisukemikaalin kulutus laskee. Mannanaasin ja ligniiniä hajottavan lakkaasin käyttömahdollisuuksia tutkitaan. (esim. Isotalo, 2004)

Taulukko 2.4. Hapettavia valkaisukemikaaleja (Isotalo, 2004)

Valkaisukemikaalien nimiä ja kemiallisia kaavoja	
kloori, Cl_2	otsoni, O_3
natriumhypokloriitti, NaOCl	vetyperoksidi, H_2O_2
kalsiumhypokloriitti, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	natriumperoksidi, Na_2O_2
klooridioksidi, ClO_2	peretikkahappo, CH_3COOOH
happi, O_2	

Valkaisu tapahtuu useammassa vaiheessa, ja samassa prosessissa voi olla useampia valkaisukemikaaleja. Sulfiittimassa on edelleenkin valkaistavissa helpommin kuin sulfaattimassa. Sille riittää 3-4-vaiheinen valkaisu, kun taas sulfaattimassoille tarvitaan 4-6 vaihetta (täysvalkaistavat). Mekaanisia massoja tavataan valkaista 1-2-vaiheisesti. (esim. Isotalo, 2004)

2.2.3.1 Eräiden valkaisukemikaalien käyttö

Klooridioksidi on syrjäyttänyt hypokloriitin valkaisukemikaalina. Tämä johtuu siitä, että sen hinta suhteessa muihin laski, ja prosessin kannalta sen etuja ovat parempi selektiivisyys ligniinijäännöksen poistamisessa sekä klooridioksidivaiheen parempi hallittavuus. Klooridioksidi vaikuttaa liuottamalla ligniiniä ja muuttamalla pääasiassa ligniinin kromoforien rakenteita. Tämä tapahtuu hapetusreaktiolla klooridioksidin pelkistyessä kloridiksi. Vaiheen loppu-pH:a tulee tarkkailla, ja sen tulee olla tasolla 3-5, jotta hiilihydraatit eivät hapettuisi. (esim. Isotalo, 2004)

Taulukossa 2.5 on esitetty happialkali-, otsoni- ja peroksidivaiheet. Taulukko on koottu Isotalon esityksen pohjalta. Otsikkorivillä suluissa olevat kirjaimet ovat yleisesti käytettyjä symboleita, joita käytetään kaavioissa. Taulukossa mainittu hekseeniuronihappo kestää happi- ja peroksidivalkaisua, mutta otsonin kanssa se reagoi (merkintä *). Hekseeniuronihapon voi poistaa happamalla hydrolyysillä. Myös kloori, perhapot ja edellä esitelty klooridioksidi reagoivat sen kanssa. Hekseeniuronihappo on ongelmallinen erityisesti koivusulfaattisellua valkaistaessa, koska sitä muodostuu lehtipuissa runsaasti olevasta ksylaanista. (esim. Isotalo, 2004) Kelatointi mainitaan taulukossa

peroksidivaiheen ongelmakohdissa (merkintä *). Nykyisin vielä käytössä olevat kelatointiaineet sisältävät enemmän typpeä, hajoavat luonnossa huonosti ja ne voivat irrottaa raskasmetalleja vesistöjen pohjasedimenteistä. Uudemmat kelatointiaineet sisältävät vähemmän typpeä ja hajoavat luonnossa. Tämän lisäksi ne kestävät hapettavia olosuhteita eivätkä ne katalysoi happiyhdisteiden hajoamista, joten valkaisuvesi voidaan kierrättää takaisin prosessiin. (esim. Laitinen, 2003)

Taulukko 2.5. Happikemikaalit valkaisuissa (Isotalo, 2004, s. 91-94).

	Happialkalivaihe (O)	Otsonivaihe (Z)	Peroksidivaihe (P)
Mihin valkaisu perustuu?	-ligniinin poistaja	-ligniinin poistaja	-poistaa kromoforeja, ei ligniiniä
Mikä toimii hapettajana?	-happi pelkistyy alkalisissa oloissa peroksidi- ja hydroksiradikaaleiksi, jotka ovat voimakkaita hapettimia	-otsoni (voimakkaasti hapettava kaasuna)	-perhydroksyyli-ioni OOH^-
Reaktio-olosuhteet	-alkaliset olosuhteet	-	9-11. Ei saa olla liian korkea pH, koska silloin OOH^- hajoaa hapeksi.
Katalysaattorit/ inhibiittorit	-inhibiittorina magnesiumsuoloja	-	-puskuroijana ja stabilaattorina natriumsilikaatti tai MgSO_4
Ongelmakohtia	-liian pitkälle vietyä hiilihydraattien pilkkoutumisreaktioita	-hiilihydraattivaurioita (eli huono selektiivisyys) -otsoni täytyy valmistaa tehtaalla -reagoi hekseeniuronihapon kanssa *	-Raskasmetallit katalysoivat OOH^- :n hajoamista. Ne voidaan poistaa hapotuksella tai kelaatin lisäyksellä *
Minkä vaiheen valkaisija?	-esikäsitteily, ei varsinainen valkaisija	-kilpailija muille valkaisu-kemikaaleille, mutta selektiivisyyttä tulisi parantaa	-on myös alkalivaiheiden apukemikaali -loppuvalkaisija

* Tekstissä kerrotaan aiheesta lisää

2.2.4 Paperinvalmistus

Paperia ja kartonkia valmistetaan sekä sellusta että kierrätyskuidusta. Kierrätyskuitujen käyttö raaka-aineena on kasvanut tasaisesti viimeisen 15 vuoden aikana. Tällä hetkellä keräyspaperin ja -kartongin talteenottoaste on noin 70 prosenttia. (esim. Blomfelt, 2006) Talteenottoaste tarkoittaa keräyspaperin talteenottoa suhteessa paperinkulutukseen (esim. Hyvärinen, 2004). Keräyspaperin, eli kierrätyskuitujen osuus koko kuituraaka-aineesta on tosin vain viisi prosenttia. Tämä johtuu siitä, että Suomessa tuotetusta paperista yli 90 % menee vientiin, jolloin sitä ei voida kerätä täällä. (esim. Blomfelt, 2006)

Paperia varten tehdään sulppua, jossa on tavallisesti kahta tai kolmea erilaista massaa. Sulpussa on massan lisäksi paljon vettä. Vain 0,5-1,0 prosenttia sulpusta on massaa. Ensin sulppu suotautetaan viiralle ja siitä muodostuu näin ohut kuitumatto. Tätä vaihetta kutsutaan rainanmuodostukseksi, ja sen jälkeen kuitumatto märkäpuristetaan ja kuivataan. Kuivatuksessa kuidut sitoutuvat toisiinsa. Kuivatuksen jälkeen paperin pintaa käsitellään joissakin tapauksissa mineraalisilla pigmenteillä, joita kutsutaan päällysteaineiksi. Nämä vaikuttavat optisiin ominaisuuksiin kuten kiiltoon. Tasoittaminen ja kiillotus voidaan myös tehdä mekaanisesti harjakiillotusyksiköllä tai superkalanterilla. (esim. Levlin ja Komppa, 1991)

Sulppua tai sellua täytyy esikäsitellä ennen varsinaista paperinvalmistusta. Kemiallista massaa täytyy jauhaa, jotta kuidut käyttäytyisivät paremmin. Kuitujen täytyy olla esimerkiksi notkeita ja niiden sitoutumiskyky täytyy olla hyvä. Kauempana valmistettu kuivattu sellu täytyy liettää veden avulla kuitusulpuksi. Sulppuun lisätään myös mahdolliset lisä- ja täyteaineet, jotka vaikuttavat esim. lujuuteen tai jotka tehostavat prosessia. (esim. Levlin ja Komppa, 1991)

2.2.4.1 Kiertokuitujen käyttö

Kierrätyspaperia ja -kartonkia käytetään sekä painoväreistä puhdistamattomana että puhdistettuna. Puhdistamista kutsutaan siistaukseksi, ja siistattua kiertokuitua kutsutaan uusiomassaksi. (esim. Isotalo, 2004)

Painovärejä poistetaan vaahdottamalla. Kierrätyspapereista tehdään myös sulppua. Tämän sekaan laitetaan saippuaa, ja seokseen puhalletaan ilmaa. Painovärikemikaalit tarttuvat pintajännityksen vuoksi ilmakupliin, ja niiden mukana ne nousevat pintaan vaahtona. Vaahto kaavitaan pois. Saippuan lisäksi tässä tarvitaan muita kemikaaleja, esimerkiksi veden kovuus tulee olla sopiva ja kemikaaleilla sitä voi säätää. (esim. Isotalo, 2004)

Siistattua kiertokuitua käytetään sanomalehtipapereissa, pehmopapereissa ja monikerroskartongeissa. Aikakauslehtipapereihin se ei sovi, koska sen vaaleusaste ei ole riittävän hyvä ja epäpuhtausjäämät huonontavat uutta painojälkeä. (esim. Isotalo, 2004) Hygieniasyistä kiertokuitua ei käytetä elintarvikepakkauksiin.

Puhdistamatonta kiertokuitua käytetään monikerroskartonkien sisäkerrokseen sekä rakennusten lämpöeristeenä lasikuituvillan sijasta. Lämpöeristeeltä vaaditaan tietenkin paloturvallisuutta, mikä saavutetaan lisäämällä kuituun boorihappoa ja booraksia. Ne luovuttavat sitomaansa vettä tulipalon sattuessa ja hidastavat näin tulipaloa. Ne myös estävät home- ja lahottajasienten kasvua. (esim. Isotalo, 2004)

2.3 Liukosellu

Selluloosan jatkojalostukseen käytetään paperin valmistukseen käytettävän massan sijasta liukosellua. Sitä valmistetaan usealla tavalla: 1- tai useampi-vaiheisella sulfiittimenetelmällä tai esihydrolyysisulfaattimenetelmällä. Tällä hetkellä käytetyin menetelmä sulfiittimenetelmä, ja siinä havupuuta käytetään enemmän kuin lehtipuuta. (esim. Isotalo, 2004)

Liukosellun tärkeimmät ominaisuudet ovat korkea alfaselluloosapitoisuus, sekä kemiallinen ja fysikaalinen tasaisuus. (esim. Isotalo, 2004) Selluloosa jaotellaan alfa-, beeta- ja gammaselluloosaan natriumhydroksidiliukoisuuden perusteella. Gammaselluloosa liukenee natriumhydroksidiin parhaimmin ja alfaselluloosa niukimmin. (esim. Söderhjelm et al., 1977) Liukosellua sanotaan joskus alfaselluksi (esim. Isotalo, 2004).

Tärkein liukosellun käyttökohde on viskoosi. Muita käyttökohteita ovat erikoispaperit, puristetuotteet ja revinnäistuotteet. Erikoispapereita ovat esimerkiksi muovilaminaatti-, valo-kuvaus-, suodatin- ja imupaperit. Puristetuote on esimerkiksi munakenno-pakkaus. Revinnäistuotteita käytetään mm. vauvanvaipoissa ja joissakin kertakäyttöisissä sairaalatarvikkeissa. Kun liukosellua käsitellään laimealla suolahapolla, selluloosan amorfisten alueiden selluloosaketjut pilkkoutuvat. Tuotetta kutsutaan mikrokiteiseksi selluloosaksi, jota käytetään lääkkeisiin ja elintarvikkeisiin. (esim. Isotalo, 2004)

2.3.1 Liukosellun valmistaminen sulfiittimenetelmällä

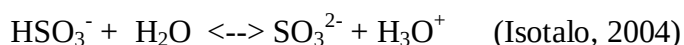
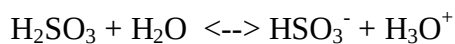
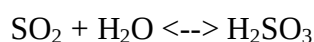
Aiemmin sulfiittikeitto suoritettiin happamissa olosuhteissa, mutta nykyisin on myös neutraaleita ja emäksisiäkin menetelmiä. Sen vuoksi, että sitä voi käyttää lähes koko pH-asteikolla, sulfiittimenetelmällä voidaan valmistaa sellua erilaisilla saannoilla ja ominaisuuksilla. (esim. Alén, 2000) Sulfiittikeitolla on laajempi lämpötila-alue kuin sulfaattikeitolla; se vaihtelee välillä 120-180 °C ja keittoliuoksen pH:n noustessa myös lämpötila nousee (esim. Isotalo, 2004). Keittoliuoksen happamuuden mukaan sulfiittimenetelmät voidaan jakaa taulukon 2.6 mukaan.

Taulukko 2.6. Sulfiittimenetelmien jako (Alén, 2000, s. 79)

Nimitys	pH	Emäs	Vaikuttavat kemikaalit	Massatyyppi
Hapan sulfiitti	1-2	Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+	HSO_3^- , H^+	Liukosellu Kemiallinen massa
Bisulfiitti	2-6	Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , H^+	Kemiallinen massa Suursaantosellu
Neutraalisulfiitti (NSSC ^a)	6-9	Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}	Suursaantosellu
AQ ^b alkalinen sulfiitti	9-13	Na^+	SO_3^{2-} , OH^-	Kemiallinen massa

^a NSSC, neutral sulfite semi chemical^b AQ, antrakinoni, engl. anthraquinone

Keittoliuos tehdään liuottamalla rikkidioksidia (SO_2) veteen emäksen läsnäollessa, jolloin syntyy ensin rikkihapoketta (H_2SO_3). Se protonoituu edelleen vetysulfiitti- ja/tai sulfiitti-ioneiksi. Alla on esitetty näiden reaktioiden reaktioyhtälöt:



Taulukossa 2.6 on erilaisten sulfiittikeittoliuosten pH-alueet. Ne riippuvat emästen liukoisuudesta. Kalsiumin rikkiyhdisteet ovat huonosti liukenevia, kun taas natriumin ja ammoniumin suolat ovat liukoisia ja niitä käytettäessä pH-arvo ei aseta rajoituksia. (esim. Alén, 2000)

2.3.1.1 Ligniinin reaktiot

Varsinainen ligniininpoisto sulfiittikeitossa perustuu sulfonoitumis- ja hydrolyysireaktioihin. Nämä molemmat reaktiot nostavat ligniinin hydrofiilisyyttä ja parantavat sen veteen liukenevuutta. (esim. Alén, 2000) Sulfiittikeitossa tapahtuu myös kondensoitumista ja demetyloitumista. (esim. Isotalo, 2004)

Sulfonoituminen tarkoittaa sitä, että johonkin hiileen liittyy $\text{-SO}_3\text{H}$ -ryhmä. Sulfonoitumisessa keittoliuoksen pH vaikuttaa siihen, minkälaiset aryylieetterisidokset sulfonoituvat. Vapaat sidokset sulfonoituvat helposti pH:sta riippumatta, mutta eetteröityneet α -aryylieetterisidokset sulfonoituvat vain happamissa olosuhteissa. Keittoliuoksen pH vaikuttaa myös siihen, mikä hiili sulfonoituu. Happamassa sulfiittikeitossa ja bisulfiittikeitossa β -aryylieetterisidoksen α -hiili sulfonoituu. Neutraalisulfiittikeitossa ja alkalisessa sulfiittikeitossa lopulta sulfonoituu β -hiili. (esim. Alén, 2000, kuva s. 82) Ligniinin sulfonoiduttua se on hydrofiilisemmässä tilassa ja hydrolyysi on mahdollista. β -aryylieetterisidokset hydrolysoituvat ja ligniini hajoaa pienempiin osiin eli vapaisiin fenolisiin ryhmiin. Nämä liukenevat keittoliuokseen. (esim. Isotalo, 2004) Hydrolyysi on nopeaa happamassa sulfiittikeitossa. (esim. Alén, 2000)

Kondensoitumista tapahtuu jopa enemmän kuin sulfaattikeitossa, koska sen mahdollisuus tapahtua kasvaa happamuuden lisääntyessä. Kondensoituminen on keiton kannalta haitallinen reaktio, koska siinä syntyy vahvoja hiili-hiilisidoksia. (esim. Alén, 2000) Käytännössä tämä näkyy massan tummenemisena ja tikkupitoisuuden nousuna. Tästä on myös käytössä sanonta "musta keitto". Mäntypuu ei tästä syystä sovi sulfiittikeiton raaka-aineeksi, siinä ligniini kondensoituu pinosylviinin kanssa. (esim. Isotalo, 2004)

2.3.1.2 Hiilihydraattien reaktiot

Sulfiittikeitossa hiilihydraateille tapahtuu hydrolyysiä ja päätepilkkoutumista. Happamassa sulfiittikeitossa hiilihydraatit hydrolysoituvat happojen vaikutuksesta, ja alkalisessa sulfiittikeitossa tapahtuu tietenkin alkalista hydrolyysiä. Päätepilkkoutumista tapahtuu vain alkalisessa sulfiittikeitossa (esim. Isotalo, 2004).

Hiilihydraattihäviöt koskevat jälleen enemmän hemiselluloosaa, ja selluloosan häviöt eivät ole huomattavia (esim. Isotalo, 2004 ja Alén, 2000). Koska havu- ja lehtipuiden hemiselluloosat ovat erilaisia, niiden hydrolyysin voimakkuus poikkeaa toisistaan. Havupuuhemiselluloosan galaktoosi- ja arabinoosisivuhaarat lohkeavat happamissa olosuhteissa. (esim. Isotalo, 2004) Massaan jäävä hemiselluloosa on siis glukomannaania (esim. Alén, 2000). Lehtipuilla hemiselluloosa on lähinnä ksylaania, joka liukenee helposti happamassa sulfiittikeitossa. Tämän seikan ja lehtipuusellun huonon lujuuden vuoksi lehtipuu ei sovellu sulfiittimassan valmistukseen. (esim. Isotalo, 2004)

2.3.1.3 Keittokemikaalien talteenotto

Sulfiittimenetelmässä keittokemikaalit otetaan talteen, jotta jätevesi ei pääse saastuttamaan ympäristöä, ja jotta jäteliemen sisältämä lämpöenergia voitaisiin hyödyntää. Jäteliemi haihdutetaan ja poltetaan. Polttotuotteet regeneroidaan keittokemikaaleiksi. (esim. Isotalo, 2004)

Poltettaessa syntyy kaasumaisia ja kiinteitä tuotteita. Kaasu on pääosin rikkidioksidia, mutta ammoniummenetelmän kohdalla se sisältää myös typpeä. Isotalon mukaan kalsiummenetelmässä rikkidioksidia ei saada talteen. Ammoniummenetelmässä se olisi mahdollista, mutta käytännössä niin ei kuitenkaan tehdä. Kiinteitä polttotuotteita otetaan talteen magnesium- ja natriummenetelmissä. Polttotuotteet ovat magnesiumoksidi (MgO), natriumsulfidi (Na_2S), natriumsulfaatti (Na_2SO_4) ja natriumkarbonaatti (Na_2CO_3). Emäshäviöiden korvaamiseen käytetään juuri mainituista muita paitsi natriumsulfidin sijasta magnesiumsulfaattia. Rikkihäviöiden korvaamiseen voidaan kaikissa menetelmissä käyttää alkuainerikkiä, mutta Mg- ja Na-menetelmissä voidaan käyttää myös vastaavia sulfaatteja. (esim. Isotalo, 2004)

2.3.2 Viskoosia liukosellusta

Viskoosia valmistetaan liukosellusta. Suomessa valmistetaan viskoosikatkokuitua ja makkarankuorena käytettävää tekosuolta. Viskoosikatkokuidun tuotantokapasiteetti oli 60 000-65 000 t/a ja nk. kuituvahvistetun tekosuolen 1300 t/a vuonna 1998. Viskoosin valmistusta varten tarvitaan korkealuokkaista liukosellua, jonka alfaselluloosapitoisuus on korkea, yli 91 %. (esim. Hase *et al.*, 1998) Tätä valmistetaan esihydrolyysisulfaattimenetelmällä (esim. Isotalo, 2004).

Selluloosaksantaatista valmistetaan viskoosikuitua ja kelmua (sellofaani). Ensimmäiseksi liukosellusta valmistetaan merserointilipeän (NaOH) avulla alkaliselluloosaa, jonka bruttokaava on $(C_6H_9O_4ONa)_x$. Tässä vaiheessa liukoselluun jäänyt hemiselluloosa liukenee. (esim. Hase *et al.*, 1998) Seuraavaksi alkaliselluloosa revitään (tarkoittaa jauhamista) ja esikypsytetään. Esikypsytyks tehdään ilman hapella 35-45 °C:n lämpötilassa. Esikypsytykseen menee noin 3-5 tuntia ja reaktiota tavataan nopeuttaa kobolttisuolakatalyyteillä. (esim. Isotalo, 2004) Tämän jälkeen alkaliselluloosa rikitetään, eli rikkihiilen avulla muodostuu selluloosaksantaatti $(C_6H_9O_4-O-C(=S)-SNa)_x$. (esim. Hase *et al.*, 1998) Jo 15 vuotta sitten havaittiin, että sellulaasientsyymeillä on samanlainen vaikutus selluloosaan kuin rikkihiilellä. Tampereen teknillisessä korkeakoulussa tutkitaan tämän sovellusmahdollisuuksia viskoosiprosessiin. Sellulaasi on selluloosaa hajottava entsyymi. (esim. Palovuori, 2004)

Viskoosikatkokuitua valmistettaessa edellä esitellyn viskoosiprosessin tuotetta, selluloosaksantaattia liuotetaan ja jälkikypsytetään. Siinä osa selluloosaksantaatin ksantaattiryhmistä lohkeaa pois, mikä vaikuttaa viskoosin kehräytyvyyteen. Tätä seuraa suodatus, jonka jälkeen selluloosaksantaatista poistetaan ilma- ja kaasukuplia kiehuttamalla sitä alhaisessa paineessa. Tämän jälkeen kehruvaiheessa selluloosaksantaatista tehdään ohuita säikeitä. Selluloosaksantaattia pumpataan pienireikäisten suulakkeiden läpi, jonka jälkeen säikeitä venytetään. Venytys tekee kuidut lujemmiksi. Säikeistä tehdään pieniä kimppuja, ja ne katkotaan sopiviksi paloiksi. (esim. Hase *et al.*, 1998)

2.4 Muita puusta saatavia tuotteita

Sulfaattiprosessin rinnakkaistuotteita ovat esimerkiksi tärpähti, mäntyöljy ja sitosteroli. Sulfiittiprosessista saa erotettua ligniini- ja hiilihydraattipohjaisia tuotteita, joita ei käsitellä tässä esityksessä ollenkaan. Tärpähti, mäntyöljy ja sitosteroli ovat puun uuteainetta. Kemiallisesti uuteaineet määritellään yhdisteiksi, jotka voidaan liuottaa (uuttaa) puusta esimerkiksi petroli- tai dietyylieetterillä, dikloorimetaanilla, etanolilla tai asetonilla. Niitä kutsutaan arkikielessä pihkaksi. (esim. Isotalo, 2004)

Pihkalla on erilainen koostumus riippuen puulajista; havupuiden pihka koostuu terpeeneistä ja hartsihapoista, ja lehtipuiden pihka rasvoista, vahoista ja steroleista. (esim. Isotalo, 2004) Uuteaineita on puussa 2-5 prosenttia. Taulukossa 2.7 on eräs uuteainejako. Mäntyöljy koostuu rasva- ja hartsihapoista, tärpähti terpeeneistä ja margariineissa käytetty sitosteroli kuuluu steroideihin.

Taulukko 2.7. Uuteainejako (Alén, 2000, s. 44)

Alifaattiset ja alisykliset yhdisteet	Fenoliset yhdisteet	Muut
- terpeenit ja terpenoidit (mukaan lukien hartsihapot ja steroidit)	- yksinkertaiset fenolit	- sokerit
- rasvahappojen esterit (rasvat ja vahat)	- stilbeenit	- syklotolit
- rasvahapot ja alkoholit	- lignaanit	- tropolonit
	- isoflavoonit	- aminohapot
	- kondensoituneet tanniinit	- alkaloidit
	- flavonoidit	- kumariinit
	- hydrolysoituvat tanniinit	- kinonit

Uuteaineet vaikuttavat puun ominaisuuksista esimerkiksi väriin, tuoksuun sekä puun käyttökelpoisuuteen selluloosan raaka-aineena, millä tarkoitetaan keitettävyyttä. Ne aiheuttavat ns. pihkavaikeuksia. Uuteaineet ovat myös puun energianlähde biologisissa prosesseissa sekä antavat puulle vastustuskykyä loiseläimiä ja lahoamista vastaan. (esim. Alén, 2000)

2.4.1 Mäntyöljy

Mäntyöljyn aineosia, eli rasva- ja hartsihappoja on havupuiden, ja erityisesti männyn pihkassa. Mäntyöljyä otetaan siis talteen lähinnä havupuulinjoilta. Mäntyöljyä tuotetaan Suomessa melko paljon. Suomessa toimii kaksi mäntyöljytislaamaa: Arizona Chemicals Oy:n Oulussa sijaitsevan mäntyöljytislaamon kapasiteetti oli 115 000 t/a ja Valkeakoskella sijaitsevan tislaamon kapasiteetti oli 40 000 t/a vuonna 1998. (esim. Hase *et al.*, 1998)

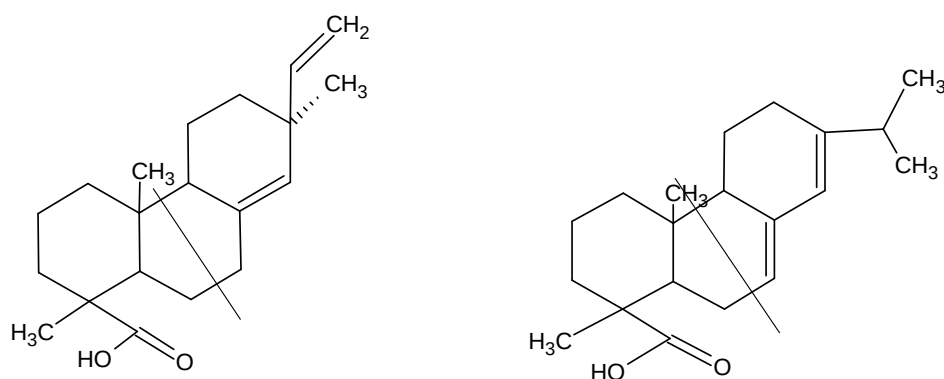
Puun rasvahapot ovat alifaattisia, pitkäketjuisia monokarboksyylihappoja. Ketjun pituus vaihtelee 11 ja 23 hiiliatomin välillä, ja tavallisimmin pituus on 17 hiiliatomia. Hiiliketju ei ole yleensä haarautunut, mutta sellaisiakin on puusta löydetty. Hapot ovat yleensä tyydyttämättömiä. (esim. Pensar, 1977) Suurin osa rasvahappofraktiosta on linolihappoa, mutta myös öljyhappoa, linoleenihappoa ja linoleenihapon isomeerejä on paljon. (esim. Isotalo, 2004 ja Pensar, 1977) Taulukossa 2.8 on esitetty puun tavallisimpien rasvahappojen triviaalinimet ja molekyylikaavat. Taulukossa merkintä Δ^n tarkoittaa, että n:nneen ja n+1:nneen hiiliatomin välissä on kaksoissidos. Tyydyttyneistä rasvahapoista palmitiinihappo (molekyylikaavaltaan $C_{15}H_{31}COOH$) on yleisin. Tyydyttymättömistä hapoista pinoleenihappoa on löydetty vain havupuista. (esim. Pensar, 1977)

Taulukko 2.8. Puun tavallisimmat tyydyttymättömät rasvahapot (Pensar, 1977, s. 188, taulukko 3).

Nimi	Kaava
Palmitoleenihappo	$C_{15}H_{29}COOH, \Delta^9$
Öljyhappo	$C_{17}H_{33}COOH, \Delta^9$
Linolihappo	$C_{17}H_{31}COOH, \Delta^{9,12}$
Linoleenihappo	$C_{17}H_{29}COOH, \Delta^{9,12,15}$
Eleosteariinihappo	$C_{17}H_{29}COOH, \Delta^{9,11,13}$
Pinoleenihappo	$C_{17}H_{29}COOH, \Delta^{5,9,12}$

Hartsihapot ovat monokarboksyylihappoja ja ne luetaan terpeeneihin. Terpeenejä kutsutaan mono-, seskvi-, di- tai triterpeeneiksi sen mukaan, montako isopreeniyksikköä siinä on. Hartsihapot ovat diterpeenityyppejä. Ne jaetaan edelleen asyklisiin, mono-, di- ja trisyklisiin. Hartsihapot ovat näistä trisyklisiä tyyppiä. Hartsihappoja on kahta eri tyyppiä;

abietiini- ja pimaarihappotyyppiä. (esim. Pensar, 1977) Nämä tyypit on esitetty kuvassa 2.10, ja molekyylin yläpuoliskossa on tyyppien ero.



a) pimaarihappotyyppi

b) abietiinihappotyyppi

Kuva 2.10. Hartsihappotyyppit (Pensar, 1977, Kuva 2, s. 191).

Rasva- ja hartsihapot saippuoituvat alkalisessa sulfaattikeitossa. Tarkalleen ottaen tämä tapahtuu nk. välilipeäsäiliössä, jossa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on sopiva, 25-30 % (esim. Hase *et al.*, 1998). Saippuoitunut aines nousee raakasuopana lipeän pinnalle, koska se on kevyempää (esim. Isotalo, 2004). Tämän jälkeen raakasuopa palstoitetaan raakamäntyöljyksi, eli se muunnetaan happomuotoon. Palstointia voidaan tehdä kaksivaiheisesti, jolloin alkuhapotukseen käytetään hiilidioksidia ja varsinaiseen hapotukseen rikkihappoa. Näin valkolipeän sulfiditeetti ei nouse liian korkealle. Hapotukseen voidaan käyttää myös valkaisukemikaalina käytettävän klooridioksidin valmistuksessa muodostuvaa jätehappoa. (esim. Hase *et al.*, 1998) Palstoitettua suovasta erotetaan epäpuhtauksia, joilla tarkoitetaan kuituja, ligniiniä, rikkiä ja rikkihappoa. Tässä ja erillisessä kuivausvaiheessa raakamäntyöljylle saadaan tarpeeksi alhainen vesipitoisuus (1-1,5 %) tislaukselta varten. (esim. Isotalo, 2004) Raakamäntyöljyn käyttö on vähäistä, mutta sitä käytetään bitumiemulsioiden, kasvinsuojeluaineiden ja poraöljyjen valmistamiseen (esim. Hase *et al.*, 1998).

Raakamäntyöljy tislataan jakeisiinsa. Tärkeimmät jakeet ovat mäntyhartsi ja mäntyrasvahappo. Mäntyhartsin pääkäyttökohde on hartsiliiman eli paperin massaliiman valmistus. Sitä jalostetaan liima- ja painoväriteollisuuden tarpeisiin ja se on muokattuna sopiva emulgaattori styreenibutadieeni- eli SB-kumin valmistuksessa. (esim. Hase *et al.*, 1998) Mäntyhartsi on puun hartsihappojen seosta, ja sen pääaine on abietiinihappo (esim.

Isotalo, 2004). Mäntyrasvahappoa käytetään maalteollisuudessa. Mäntyrasvahappo on taas puun rasvahappojen seos. Eniten siinä on öljy- ja linolihappoa. Mäntyhartsin ja mäntyrasvahapon lisäksi raakamäntyöljystä erottuu mäntypikeä, esiöljyä ja tislattua mäntyöljyä. Piki ja esiöljy useimmiten poltetaan (tilanne 1998). Tislattua mäntyöljyä käytetään myös mäntysaippuan valmistukseen ja raaka-aineena maali- ja liimateollisuudessa. Raakamäntyöljyn käyttö on vähäistä. Sitä käytetään bitumiemulsioiden, kasvinsuojeluaineiden ja poraöljyjen valmistamiseen. (esim. Hase *et al.*, 1998)

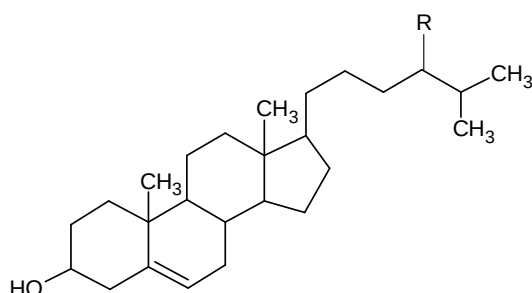
Pihkan määrä ja laatu vaikuttavat tietenkin mäntyöljyn saantoon sekä laatuun. Pihkaa on enemmän Pohjois-Suomen kuin Etelä-Suomen puissa johtuen Pohjois-Suomen suuremmasta sydänpuupitoisuudesta. Pohjois-Suomen puusta mäntyöljyä saadaan 40-50 kg/sellutonni, kun Etelä-Suomen puusta saadaan vain 20-30 kg/sellutonni. Mäntyöljyn laatu määräytyy ns. happoluvun mukaan, mikä tarkoittaa kuinka monta milligrammaa kaliumhydroksidia kuluu yhden mäntyöljygramman sisältämien happojen neutraloimiseen. Se ilmaisee suoraan rasva- ja hartsihappojen määrän tuotteessa. Koivusuovan erottumista voidaan parantaa lisäämällä keittoon mäntysuopaa tai hartsisaippua eli pinta-aktiivista ainetta. Nämä lisäykset saavat neutraaliaineen liukoiseen muotoon. (esim. Isotalo, 2004)

2.4.2 Sitosteroli

Sitosterolit ovat kasvien steroideja. Steroidit kuuluvat aiemmin esitetyn taulukon mukaan terpeenien ja terpenoidien ryhmään. Steroidit ovat triterpenoideja (esim. Alén, 2000), eli niissä on kuusi isopreeniyksikköä. Puussa on pääasiassa viittä eri steroidia; β -sitosterolia, kampesterolia, β -sitostanolia, kampestanolia ja α -sitosterolia. (esim. Hase *et al.*, 1998) Kuvassa 2.11 on esitetty näiden rakennekaavat. Sitosteroleita käytetään lääke-, elintarvike- ja kosmetiikkateollisuudessa. Sitosterolin yleisin käyttökohde on margariineissa, jotka auttavat kolesteroliarvojen alentamisessa. Suomessa sitosterolia tuottaa ainoastaan UPM Oyj:n Kaukaan kemiallinen tehdas. Sen tuotantokapasiteetti on 70 t/a sitosterolia. Prosessin ohessa saadaan talteen myös 1200 t/a neutraaliöljyä, jota käytetään ruosteenestovalmisteissa, painoväreissä ja vaahdonestoaineissa. (esim. Hase *et al.*, 1998)

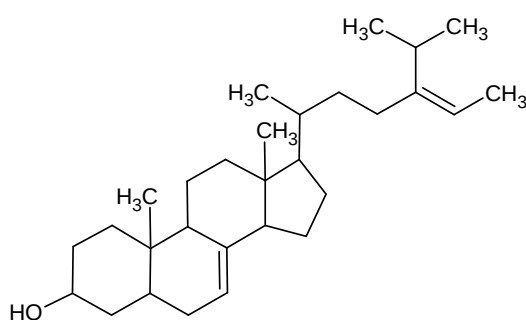
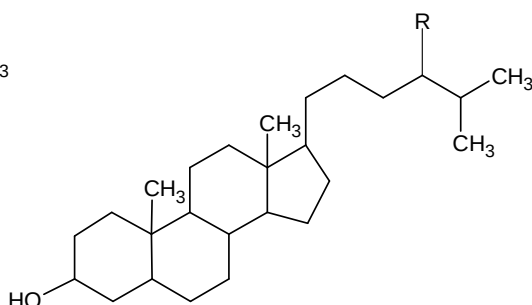
a) β -sitosteroli, $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$

kampesteroli $R = \text{CH}_3$



b) β -sitostanoli $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$

kampestanoli $R = \text{CH}_3$



c) α -sitosteroli (sitro-stadienoli)

Kuva 2.11. Puun steroidien rakennekaavat (Hase *et al.*, 1998, s. 133)

Suomessa Kaukaan kemiallisella tehtaalla on kehitetty neste-neste-uuttoon perustuva menetelmä sitosterolin erottamiseksi sekasuovasta. Sekasuovalla tarkoitetaan mänty- ja koivusuovan seosta. Sekasuopaa uutettaessa heksaanifaasiin jää neutraaliainetta. Kun tämä uutetaan kolonnissa metanolilla, sitosteroli uuttuu metanolifaasiin ja neutraaliöljy jää heksaanifaasiin. Sitosteroli kiteytetään, suodatetaan ja kuivataan. (esim. Hase *et al.*, 1998) Lääketeollisuudelle valmistettava sitosteroli on puhdistettu uudelleenkiteyttämällä. Margariinia valmistetaan tyydyttämällä steroliseos ja muuttamalla se puhtaaksi stanoliseokseksi, jonka jälkeen sitostanoli esteröidään rypsiöljyllä. (esim. Isotalo, 2004)

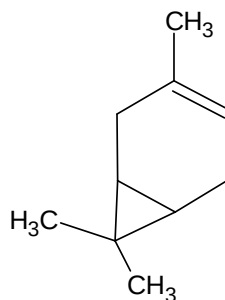
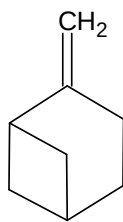
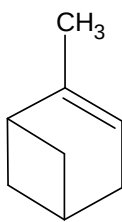
2.4.3 Tärpätti

Tärpättiä tuotetaan Suomessa sulfaattisellun valmistuksen yhteydessä ja sitä kutsutaan tämän vuoksi myös sulfaattitärpätiksi. Pohjoismaissa on ainoastaan yksi tärpättitislamo. Oulussa sijaitsevan tislamon tuotantokapasiteetti oli 18 000 t/a vuonna 1998. Tärpätti sisältää puun uuteaineisiin kuuluvia terpeenejä. (esim. Hase *et al.*, 1998) Terpeenit ovat oligoisoprenejä tai niiden johdannaisia. Isopreeniyksikkö tarkoittaa neljähiilistä haarautunutta ketjua. (esim. Streitwieser *et al.*, 1992) Sana 'oligo' yhdisteryhmän nimessä viittaa isopreeniyksiköiden määrään, eli vain muutamaan rakenneyksikköön (esim. Nurmi, 2000). Määristä käytetään tuttuja lyhenteitä, mutta hieman erikoisella tavalla; mono- tarkoittaa kahta isopreeniyksikköä, seskvi- kolmea, di- neljää ja tri- kuutta.

Terpeenit ovat haihtuvia yhdisteitä, ja siksi ne höyrystyvät sellunkeiton kaasutusten yhteydessä. Kyseessä on jälleen havupuusellunkeitto. Nämä höyryt ohjataan sykloniin eli lipeäerottimeen, jossa sananmukaisesti höyryt ja mustalipeä erottuvat. Höyryt lauhdutetaan nesteeksi. Raakatärpätti dekantoidaan erilleen nesteestä. (esim. Hase *et al.*, 1998) Sillä, onko tärpätti peräisin keiton alku- vai loppuvaiheen kaasutuksista, on merkitystä tärpätin puhtauteen. Alemmassa lämpötilassa eli keiton alkuvaiheessa rikkiyhdisteet eivät vielä muodostu, joten niitä ei silloin ajaudu tärpätin mukaan. (esim. Isotalo, 2004) Taulukossa 2.8 on esitetty raakatärpätin tavanomainen koostumus. Neljäntenä kohtana olevia muita monoterpeenejä ovat kamfeeni ja dipenteeni. (esim. Hase *et al.*, 1998) Kuvassa 2.12 on esitetty tärpätin sisältämien yhdisteiden rakennekaavat

Taulukko 2.8. Raakatärpätin koostumus (Hase *et al.*, 1998)

Yhdiste / yhdisteryhmä	Osuus
α -pineeniä	50-80 %
β -pineeniä	2-7 %
Δ^3 -kareenia	10-30 %
muita monoterpeenejä	2-6 %
korkeammalla kiehuvia terpeenejä	5-10 %
haisevia rikkiyhdisteitä	alle 1 %



a) α -pineeni

b) β -pineeni

c) Δ^3 -kareeni

Kuva 2.12. Terpeenien rakenteita. Ylärivissä kohdissa a-c on monoterpeenejä ja alarivissä kohdissa d-f seskviterpeenejä (Pensar, 1977, Kuva 1., s. 190).

Raakatärpätin jakeet, pineeni ja kareeni, tislataan erilleen. Ensin erotetaan kuitenkin helposti haihtuvat rikkiyhdisteet, jotka poltetaan. Pääjakeille tehdään usein vielä kemiallinen rikinpoisto. Tislausjäännös sisältää muita monoterpeenejä, terpeenialkoholeja ja seskviterpeenejä. (esim. Hase *et al.*, 1998) Jakeiden ja tislausjäännöksen käyttökohteita on esitelty taulukossa 2.9. joka on koottu Hasen *et al.*, toimittaman Suomen kemianteollisuus –katsauksen pohjalta. Tärpätin saantoon vaikuttavia tekijöitä ovat esim. puulaji, puun kasvupaikka ja puun tuoreus. Mäntysellutonnista saadaan 2-12 kg tärpättiä, ja kuusisellutonnista vain 2-3 kg. Puun varastointi, erityisesti hakekasoina, huonontaa saantoa. (esim. Isotalo, 2004)

Taulukko 2.9. Tärpätin jakeiden käyttökohteita (Hase *et al.*, 1998)

Aine	Käyttökohteita
α -pineeni	- lähtöaine synteettiseen männynhavuöljyyn - haju- ja makuaineiden synteetit - käytetään useissa synteeseissä
Δ^3 -kareeni	- hajuste- ja puhdistusaineteollisuudessa - hartsin valmistus
tislausjäännös	- vaahdotusaine kaivosteollisuudessa

3 Puu- ja paperikemia lukion opetussuunnitelmien perusteissa

Puu- ja paperikemiaa opiskellaan opetussuunnitelmien perusteiden mukaan kemian syventävällä kurssilla. Lukion oppimäärä jakaantuu pakollisiin, syventäviin ja soveltaviin kursseihin. Pakollisten ja syventävien kurssien tavoitteet ja sisällöt on määritelty opetussuunnitelmien perusteissa. Syventävät kurssit nimensä mukaisesti syventävät pakollisilla kursseilla käsiteltyjä asioita, ja ne ovat valinnaisia opintoja. Opiskelijan täytyy opiskella lukiossa kaikkiaan vähintään kymmenen syventävää kurssia. Soveltavat kurssit ovat myös valinnaisia opintoja, joista lukiot päättävät itse opetussuunnitelmissaan. Koulut voivat tehdä esimerkiksi soveltavan kurssin puu- ja paperikemiasta. Soveltavat kurssit ovat nk. *”eheyttäviä kursseja, jotka sisältävät aineksia eri oppiaineista, menetelmäkursseja taikka saman tai muun koulutuksen järjestäjän järjestämiä ammatillisia opintoja tai lukion tehtävään soveltuvia muita opintoja”* (LOPS, 2003, s. 15). Lukion tehtävä on antaa laaja-alainen yleissivistys.

Vuoden 2003 opetussuunnitelman perusteissa on yksi pakollinen ja neljä syventävää kurssia. Vanhojen vuoden 1994 opetussuunnitelmien perusteiden mukaisesti oli vain yksi pakollinen ja kolme syventävää kurssia. Kurssien nimet ja tasot on koottu taulukkoon 3.1.

Taulukko 3.1 Kurssien nimet ja tasot (LOPS 2003).

Kurssin numero ja nimi	Pakollinen vai syventävä kurssi
1. Ihmisen ja elinympäristön kemia	pakollinen
2. Kemian mikromaailma	syventävä
3. Reaktiot ja energia	syventävä
4. Metallit ja materiaalit	syventävä
5. Reaktiot ja tasapaino	syventävä

Lukion opetussuunnitelmien perusteisiin 2003 on koottu muutamia kemian opetuksen yleistavoitteita listaksi, jotka koskevat myös puu- ja paperikemian opetusta. Useat yleistavoitteet liittyvät kokeelliseen työskentelyyn ja muuhun aktiiviseen

tiedonhankintaan. Opiskelijalla on tavoitteena oppia etsimään, käsittelemään, arvioimaan ja esittelemään tietoa sekä myös oppia keskustelemaan siitä. Selkeästi tiedollisia tavoitteita on keskeisimpien peruskäsitteiden oppiminen ja se, että osaa käyttää kemiallista tietoa kuluttajana ja yhteiskunnan jäsenenä. Asenteet huomioidaan perusteissa seuraavasti: *"Opiskelija saa kokemuksia, jotka herättävät ja syventävät kiinnostusta kemialla ja sen opiskelua kohtaan"* (LOPS 2003, s. 135).

Puu- ja paperikemialla tulee kemian opetuksessa esille kurssissa 4 "Metallit ja materiaalit". Tämä alue kuului aiemminkin neljänteen kurssiin, jonka nimi oli Tutkimus ja teknologia. Metallit ja materiaalit -kurssin keskeisiä sisältöjä ovat sähkökemialla liittyvät asiat, hapettumis-pelkistymisreaktiot, metallit ja epämetallit sekä niiden happi- ja vety-yhdisteet ja viimeisenä bio- ja synteettiset polymeerit ja komposiitit. Näistä lähinnä viimeinen kohta liittyy puu- ja paperikemialla. Metallit ja materiaalit -kurssin tavoitteista nähdään, että puu- ja paperikemialla on tärkeä kokonaisuus tällä kurssilla.

Puu- ja paperikemialla liittyviä tavoitteita opetussuunnitelmien perusteissa ovat: *"tuntee teollisesti merkittäviä raaka-aineita ja niiden jalostusprosesseja"* ja *"tuntee erilaisia materiaaleja, niiden koostumusta, ominaisuuksia ja valmistusmenetelmiä sekä kulutustavaroiden ympäristövaikutusten arviointiin käytettäviä menetelmiä"* (LOPS, s. 138). Paperin valkaisu- ja värjäysprosessien kohdalla tavoitetta tuntee *"hapettimia ja pelkistimiä ja niiden käyttöä sekä osaa kirjoittaa hapettumis-pelkistymisreaktioita"* voidaan käsitellä (LOPS, s. 138).

4 Kemian oppimisesta ja opetuksesta

Puu- ja paperikemian oppimiseen vaikuttavat samat tekijät kuin yleensä kemian oppimiseen. Tutkimustiedon mukaan kemiallisen tiedon kolmitasoisuuden ymmärtämisellä (Nakhleh, 1992) ja aiheen kiinnostavuudella (Gräber, 1994) on suuri vaikutus kemian oppimiseen. Esimerkiksi kontekstuaalisella lähestymistavalla (Bennett and Holman, 2002) on vaikutusta kemian kiinnostavuuden herättämiseen ja tukemiseen. Tämä kontekstuaalinen lähestymistapa sopii hyvin puu- ja paperikemian opettamiseen. Sitä käsitellään tarkemmin seuraavassa alaluvussa 4.1.

Yleensä kemiaa pidetään opiskelijoiden keskuudessa abstraktina ja vaikeana (esim. Aksela, 2005 ja Gabel, 1999). Puu- ja paperikemian abstraktiutta ja vaikeutta ei ole kukaan tutkinut tarkemmin Suomessa eikä kansainvälisesti. Kemian abstraktius näkyy esimerkiksi kemiallisen tiedon kolmitasoisuudessa. Nämä tasot ovat makroskooppinen, (sub-) mikroskooppinen ja symbolinen taso. Makroskooppinen taso tarkoittaa asioita, jotka voidaan nähdä. (Sub-) mikroskooppiseen tasoon kuuluvat atomit, molekyylit ja elektronit ja symbolisella tasolla ”pelataan” kemiallisilla kaavoilla ja reaktioyhtälöillä (esim. Aksela, 2005 ja Gabel, 1999). Näistä erityisesti (sub-)mikroskooppisen tason asioiden syvällinen ymmärtäminen vaatii kykyä abstraktiin ajatteluun. Kemian oppimista vaikeuttaa se, että näitä tasoja käsitellään usein samaan aikaan.

Puu- ja paperikemiassa symbolinen taso tulee esille yhdisteiden kemiallisissa kaavoissa (eli NaOH ja Na_2S). Kuten myöhemmin alaluvussa 6.1 tulee ilmi, oppikirjoissa tämä ei aina tule esille. Mikroskooppinen taso on oleellinen puun koostumusta ja rakennetta käsiteltäessä. Makroskooppisella tasolla ovat paperi, puu ja jalostustuotteet. Myös sellu kuuluu makroskooppiselle tasolle. Harva opiskelija tietää, miltä se näyttää.

Yläasteikäisillä oppilailla aineen makro- ja mikrotaso eivät ole kunnolla hahmottuneet (Yilmaz ja Alp, 2006). Yilmaz ja Alp esittelevät eri-ikäisten oppilaiden tapoja luonnehtia materiaaleja. Nuoremmat oppilaat sekoittivat mikro- ja makrotason ominaisuudet ja luonnehtivat materiaaleja niiden avulla. Myöhemmin he rupeavat käyttämään mikrotason ominaisuuksia (aineen sisäisiä) ja makrotaso tuodaan esille aineen käyttötapoja

esittelemällä. (Yilmaz ja Alp, 2006). Gräber (1994) myös toteaa, että vain neljäsosa 15,5-vuotiaista on saavuttanut formaalien operaatioiden vaiheen. Tämä tarkoittaa kykyä loogiseen ja abstraktiin ajatteluun.

Kemian opetuksen alalla on tutkittu vaihtoehtoisia käsityksiä ja niiden vaikutusta oppimiseen. Esimerkiksi Griffiths ja Preston (1989, Nakhlehista, 1992) tutkivat kanadalaisten lukioikäisten opiskelijoiden keskuudessa esiintyviä vaihtoehtoisia käsityksiä kemian peruskäsitteistä. Nämä on esitetty taulukossa 4.1. Nämä käsitykset koskevat atomeita ja molekyyliä, jotka ovat tärkeitä peruskäsitteitä. Nakhlehin (1992) mukaan oppilaiden heikko opiskelumenestys kemiassa johtuu usein siitä, ettei perusteita ole ymmärretty. Vaihtoehtoisia käsityksiä ei ole tutkittu puu- ja paperikemia -aiheesta.

Taulukko 4.1 Opiskelijoiden tyypillisiä vaihtoehtoisia käsityksiä. (Nakhleh, 1992)

Koko ryhmästä puolet ajatteli näin	Akateeminen tiede -ryhmästä 30-70 % näin
- molekyylit ovat isompia kuin ne oikeasti ovat	- vesimolekyylit koostuvat kiinteistä
- samaa yhdistettä olevien molekyylien koko voi vaihdella	rakenneosista
- saman yhdisteen molekyylit voivat olla erimuotoisia	- paine vaikuttaa molekyylin muotoon
- molekyyleillä on eri massa eri olomuodoissa	- molekyylit laajenevat lämmitettäessä
- atomit ovat eläviä	- atomin koko riippuu protonien määrästä
	- atomien väliset törmäykset vaikuttavat atomien kokoon

Huom! Opiskelijaotos on jaettu kolmeen ryhmään sen mukaan, minkätasoisia jatko-opintoja opiskelija suunnittelee ja sen mukaan, onko opiskelija suuntautunut luonnontieteisiin vai ei.

Puu- ja paperikemian aiheiden oppimisessa on tärkeää oppilaiden kiinnostus ja motivaatio aiheeseen. Kiinnostusta voidaan pitää ns. sisäisen motivaation ”osana”. Muita Pintrichin ja Schunkin määrittelemiä motivaation osia ovat tarve, päämäärät, uskomukset omista kyvyistä, arvosta ja kompetenssista sekä ensivaikutelma opetuksen tehokkuudesta (esim. Aksela, 2005). Se, että saa todisteen omista kyvyistään eli menestyy, motivoi eteenpäin. Usein motivaatio jaetaan sisäiseen ja ulkoiseen tyyppiin. Nimitys viittaa siihen, ovatko motivaation syyt sisäisiä vai ulkoisia. Ulkoiseen motivaatioon voidaan vaikuttaa erilaisella palautteella tai konkreettisemmin palkitsemalla, sakottamalla tai rankaisemalla. Pintrichin ja Schunkin mukaan kiinnostus korreloi positiivisesti muistin, huomiokyvyn, ymmärtämisen, syvän kognitiivisen sitoutumisen ja ajattelun kanssa. Myös kiinnostus

voidaan jakaa kahteen tyyppiin; yksilölliseen tai tilannesidonnaiseen kiinnostukseen. (esim. Aksela, 2005)

Halkka (2003) toteaa tekemässään Lukion fysiikan ja kemian oppimistulosten arviointi 2001 –raportissa, että opiskelijoiden asenteet vaikuttavat eniten osaamiseen. Opiskelijat myöntävät luonnontieteiden olevan tärkeitä ja hyödyllisiä yhteiskunnan kannalta, mutta suhtautuminen on usein kielteistä (Halkka, 2003). Myös puu- ja paperikemian kohdalla tilanne voi olla tällainen. Metsäteollisuus on tärkeä suomalaiselle yhteiskunnalle, mutta opiskelijoiden suhtautuminen puu- ja paperikemiaan voi olla kielteistä.

Suomalaista tutkimusta koululaisten kiinnostuksesta puu- ja paperikemian aiheeseen ei ole tehty. Saksalainen Gräber (1994) tutki opiskelijoiden kiinnostusta kemiaan aihe- ja kontekstikohtaisesti. Opiskelijat olivat saksalaisia 7-10-luokkalaisten. He vastaavat iältään suomalaisia yläasteikäisiä oppilaita ja lukiota aloittavia opiskelijoita. Aihekohtaisessa osassa oli mukana 11 aihetta, joista puu- ja paperikemiaan voidaan lukea kaksi, hiilihydraatit ja luonnonaineet. Suurinta kiinnostusta osoitettiin jalometalleja ja väriaineita kohtaan. Puu- ja paperikemia –aiheet ”sijoittuivat” keskivaiheille. Vähäisintä kiinnostusta osoitettiin metalleja ja halogeeneja kohtaan. Tutkimuksessa tuli myös esille se, että kiinnostavia aiheita ei käsitellä opetuksessa yksityiskohtaisesti tai hyvin yksityiskohtaisesti. Sen sijaan noin 40 % opettajista käsitteli vähintään yksityiskohtaisesti niitä aiheita, joita kohtaan opiskelijat tunsivat vähiten mielenkiintoa.

Kontekstikohtaisessa osassa oli myös mukana 11 kontekstia, joista puu- ja paperikemiaan voidaan lukea kaksi, hyödylliset sovellukset ja jossakin määrin tekninen ympäristö. Tutkimuksessa otos jaettiin sukupuolen mukaan. Molempia sukupuolia kiinnostavat kaksi sovellusryhmää: sovellukset, jotka voivat olla vaaraksi ihmisille ja ympäristölle (n. 70 %) sekä hyödylliset sovellukset (melkein 60 %). Konteksteja, jotka kiinnostivat useammin tyttöjä kuin poikia, olivat kotitalouskemia (67 % vs. 42 %) ja luonnonilmiöt (66 % vs. 58 %). Vastaavasti poikia kiinnostava konteksti oli kemia/vapaa-aika (58 % vs. 42 %) ja tekninen ympäristö (52 % vs. 32 %).

4.1 Kontekstuaalinen lähestymistapa

Puu- ja paperikemian opetukseen soveltuu hyvin kontekstuaalinen lähestymistapa. Siinä opetuksen lähtökohta on tieteen sovellukset ja arkipäivän ilmiöt (Bennett ja Holman, 2002). Nämä ovat kumpikin konteksteja. Kontekstuaalisesta lähestymistavasta käytetään myös nimitystä Science-Technology-Society-learning (STS-learning) eli suomennettuna Tiede-Teknologia-Yhteiskunta-oppiminen. Siinä käsitellään tieteen, teknologian ja yhteiskunnan välisiä kytköksiä. Puu- ja paperikemian opetukseen kontekstuaalinen lähestymistapa sopii hyvin. Konteksti on kaikki tuotteet, joita puusta saadaan.

Kontekstuaalista lähestymistapaa voi käyttää erilaisten oppilasta aktivoivien työtapojen kautta. Tällaisia ovat esimerkiksi keskustelu pienessä ryhmässä, roolileikit, posteriesitelmät, ongelman ratkaisu ja luova kirjoittaminen. (Bennett *et al.*, 2003) Arviointitehtävissä kontekstuaalisessa lähestymistavassa voidaan käyttää tai olla käyttämättä kontekstia. Tehtävissä, joissa ei ole kontekstia, testataan opittuja käsitteitä. Sen sijaan tehtävissä, joissa on konteksti mukana, testataan tehtävässä esille tulevien käsitteiden oppimista. Tällaisilla tehtävillä on myös kontekstuaalisuuden varmistava tarkoitus; opettajat saattavat ajan säästämiseksi leikata opetuksesta ”nurkat” eli kontekstin pois. (Bennett ja Holman, 2002)

Kontekstuaalisen lähestymistavan vaikutuksista on jonkin verran tutkimustietoa. Suoraan opiskelijoihin kohdistuvista vaikutuksista on tutkittu luonnontieteen ymmärtämistä ja asenteita. Kontekstiperustaisia oppimateriaaleja valmistaneet opettajat taas ovat huomanneet kehittyvänsä opettajina. (Bennett *et al.*, 2003, Bennett ja Holman, 2002) Tutkimusta, jossa olisi tutkittu kontekstuaalista lähestymistapaa puu- ja paperikemia viitekehyksenä, ei ole tehty.

Ramsden, Barber, Wierstra ja Wubbels sekä Yager ja Weld ovat tutkineet 12-18-vuotiaiden oppilaiden/opiskelijoiden asenteita luonnontieteen opiskeluun ja heidän luonnontieteen ymmärtämistä. Luonnontiede oli tutkimuksissa kemia, fysiikka tai ala-astetasolla yleisesti luonnontiede. Taulukkoon 4.2 (kaksiosainen) on koottu tietoa näistä tutkimuksista. Kaikissa tutkimuksissa on vertailtu tavallista ja kontekstiperustaista opetusta seuranneita ryhmiä. Kolmessa tutkimuksessa kiinnostuneisuus luonnontiedettä kohtaan oli

kontekstiperustaista kurssia käyvässä ryhmässä suurempaa, yhdessä (Wiestra ja Wubbels) asia oli päinvastoin. Jatko-opintoihin tai uraan luonnontieteiden alalla kontekstiperustaisesti opiskelleet suhtautuivat positiivisemmin kahdessa tutkimuksessa kolmesta (neljännessä tätä ei tutkittu).

Taulukko 4.2.a. Ramsdenin ja Barberin tutkimusten tulokset, oppilaiden kiinnostus kemiaa kohtaan.

	Ramsden (1997), Englanti (Bennett ja Holman, 2002)	Barber (2000), Englanti (Bennett et al., 2003)
Oppilaiden ikä, määrä ja oppiaine.	15-16-vuotiaita. 168 oppilasta 8 koulussa. Kemia.	17-18-vuotiaita. Kysely 120 oppilasta, haastattelu 10 oppilasta. Kemia.
Miten tutkimus suoritettiin?	Avoimet kysymykset	Kysely ja joidenkin opiskelijoiden tilannetta seurattiin haastatteluin.
Miten kiinnostuksen huomaa?	Kontekstuaalisessa opetuksessa olleet oppilaat pitivät useammista asioista tunneilla: - Tavallisessa opetuksessa olevat pitivät eniten kokeellisista töistä. - Kontekstiperustaisessa opetuksessa olleet mainitsivat erilaiset aktiviteetit, aktiviteettien mielenkiintoisuuden ja useimmin tuli esille opetettavien aiheiden yhteys arkielämään.	Perustelu kurssille osallistumiseen: NEAB-opiskelijat olivat tulleet kurssille jatko-opintokelpoisuuden vuoksi; Englannissa kaikilta yliopisto-opiskelijoilta edellytetään A-tason kemian opintoja. SAC-opiskelijat taas perustelivat kurssille osallistumistaan aiheen ja kurssin työtavan kiinnostavuudella.
Kiinnostuksen väheneminen/kasvaminen kurssilla	Sellaiset oppilaat, jotka olivat aiemmin olleet tavallisilla tunneilla, mutta olivat myöhemmin siirtyneet kontekstiperustaiseen opetukseen, kertoivat kiinnostuksen kasvaneen.	NEAB-opiskelijoiden into lopahti kurssin edetessä. SAC-oppilailla kiinnostus säilyi ja he pitivät kurssia hauskana, haastavana ja he olivat oppineet siellä opiskelutaitoja.
Kemian opiskelun jatkaminen	Ei ole eroa ryhmien välillä; molemmista ryhmistä kemian opiskelua aikoi pakollisten kurssien jälkeen jatkaa 20 prosenttia.	NEAB-opiskelijoihin verrattuna suurempi osuus SAC-opiskelijoista päätyy lukemaan kemiaa yliopistoon.

Huom:

NEAB-opiskelija = tavallisella kurssilla oleva opiskelija, lyhenne sanoista Northern Examinations and Assessment Board

SAC-opiskelija = kontekstiperustaisella kurssilla oleva opiskelija, lyhenne sanoista Salters Advanced Chemistry

Taulukko 4.2.b Wierstran ja Wubbelsin sekä Yagerin ja Weldin tutkimusten tulokset, oppilaiden kiinnostus luonnontiedettä kohtaan. (Bennett *et al.*, 2003)

	Wierstra & Wubbels (1997), Alankomaat	Yager & Weld (1999), USA
Oppilaiden ikä, määrä ja oppiaine.	15-16-vuotiaat. 564 oppilasta. Fysiikka.	12-14-vuotiaat. 723 oppilasta. Luonnontiede.
Tutkimuksen suoritustapa	Oppilaiden asenteita ja opiskeluympäristöä tutkittiin kyselylomakkein.	Asenteita ja maailmankuvaa tutkittiin opetussuunnitelmaan pohjautuvalla testillä, niitä tutkittiin ennen ja jälkeen opetusjakson. Ura-ajatusten kartoittaminen väittämillä (neliportainen 'samaa mieltä- eri meiltä'-asteikko).
Tulokset	PLON-oppilaat kokivat oppituntiansa olevan realiteettikeskeisiä ja itsensä aktiiviseksi niillä. Näistä realiteettikeskeisyys vaikutti enemmän oppimiseen.	SS&C-projektin oppilailla paremmat saavutukset kaikilla testin kuudella alueella, joihin siis asenteet ja maailmankuva kuuluivat.
Johtopäätökset	PLON-oppilailla negatiivisempi asenne. Oppilaiden suhtautumista mahdolliseen tiedeuraan ei tutkittu.	SS&C-projektin oppilaissa huomattavasti positiivisempi asenne tieteeseen mahdollisena urana.

Huom:

PLON-oppilas ja SS&C-projektin oppilas = Kontekstiperustaista kurssia käyvä oppilas.

PLON, Physics Curriculum Development Project

SS&C, Scope, Sequence and Co-ordination: The Iowa Project

Kemian ymmärtämisen testaamista vaikeuttaa se, että kontekstiperustaisessa opetuksessa ei opeteta ainoastaan kemiaa, vaan siinä opetetaan myös oppimaan. Tämän vuoksi kontekstiperustaisen kurssin käyneet saattavat selviytyä tavallista kurssia käyneisiin verrattuna huonommin testeistä. Kemian ymmärtämistä kontekstuaalisen lähestymistavan näkökulmasta ovat tutkineet Ramsden, Barber, Wierstra ja Wubbels sekä Yager ja Weld. Näistä tutkimuksista on laadittu taulukko 4.3. Barber sekä Wierstra ja Wubbels huomasivat

tutkimuksissaan edellä mainitun testaamisongelman, ja niiden mukaan tavallista opetusta saaneet oppilaat ymmärsivät kemiaa paremmin. Ramsden taas oli tutkimuksessaan selvittänyt myös kontekstiperustaista ja tavallista kurssia käyvien kurssiarvosanojen vastaavuutta. Hänen tutkimuksensa mukaan ne vastaavat toisiaan. Missään tutkimuksessa ei havaittu tavallista tai kontekstiperustaista opetusta seuranneiden oppilaiden välillä merkittäviä eroja (Bennett *et al.*, 2003).

Taulukko 4.3 Ramsdenin, Barberin, Wierstran ja Wubbelsin sekä Yagerin ja Weldin tutkimusten ymmärtämistä koskevat tulokset. (lähde Bennett *et al.*, 2003, paitsi jo toisin mainitaan)

Tutkija, julkaisu-vuosi	Aiheet tutkimuksessa / Kurssin nimi	Oliko eroa ymmärtämisessä	Muuta tutkimuksen tuottamaa tietoa
Ramsden, 1997	Alkuaineet, yhdisteet ja seokset, massan säilyminen ja reagoivat massat, kemiallinen muutos ja yhdistävänä teemana jaksollinen järjestelmä (Bennett ja Holman, 2002).	Ei eroa.	Molemmissa ryhmissä massan säilyminen havaittiin vaikeaksi ymmärtää. (Bennett ja Holman, 2002)
Barber, 2000	Salter's Advanced Chemistry-kurssi: kontekstit esim. ruoka, lämmitys, vaatteet	Ei eroa ryhmien välillä.	Testikysymykset tutumpia NEAB-oppilaille.
Wierstra ja Wubbels, 1997	Mekaniikka liikenne-kontekstissa.	Ei todisteita PLON-oppilaiden paremmasta oppimisesta.	PLON-oppilailla alemmat pisteet ymmärtämis- ja soveltamistehtävissä (perceived instructiveness).
Yager ja Weld, 1999	Aihetta ei mainita. Tutkimusprojektin nimi: Scope, Sequence and Coordination (SS&C): The Iowa Project	SS&C-oppilaat menestyivät paremmin kaikilla kuudella alueella. Alueista neljä, eli käsitteiden ymmärtäminen, oppimisprosessi, soveltaminen ja luovuus, oli kognitiivisia.	-

4.2 Verkko-opetus

Verkko-opetus tarkoittaa opetusta, jossa hyödynnetään verkkoa. Verkko-opetuksen avulla on mahdollista opettaa uudella tavalla puu- ja paperikemiaa. Verkko-opetuksiksi voidaan laskea varsinaisen opettamisen lisäksi esimerkiksi kurssista tiedottaminen Internetissä ja neuvon kysyminen opettajalta sähköpostin välityksellä. Varsinaista verkko-opetusta on verkossa olevan oppimateriaalin esittäminen lähiopetuksessa, itseopiskelu verkossa ja kokonainen verkkokurssi, jonka osallistujat eivät välttämättä ollenkaan tapaa toisiaan. (esim. Kalliala, 2002)

Hyvän www-oppimateriaalin ominaisuudet ovat osittain samat kuin tavallisen oppimateriaalin, mutta siihen kohdistuu myös lisävaatimuksia. Sen tulisi olla selkeästi jäsenneltyä, helposti käytettävää, nopeasti latautuvaa, kivannäköistä (värit, kuvat) ja siinä tulisi hyödyntää multimedielementtejä. Viimeksi mainittuja ovat esim. kuvat, animaatiot, linkit ja ääni. (esim. Kalliala, 2002) Opiskelijat asettavat eriasteisia vaatimuksia sen mukaan, kuinka tottuneita ovat Internetin käytössä. Vasta-alkaja on tyytyväinen, kun a) sivuissa on mahdollisimman selkeä rakenne ja hyvä navigoitavuus, ja b) itse asia on ”kirjamaisesti” lineaarisena tekstirakenteena ja tehtävinä on muutama esseetyyppinen harjoitus. Tottuneemman internetkäyttäjän vaatimukset noudattavat enemmän edellä mainittuja seikkoja, lisäksi he kaipaavat vuorovaikutteisuutta. (esim. Lindh ja Parkkonen, 2001)

Verkko-oppimiseen liittyy oppimisympäristön käsite. Oppimisympäristö tarkoittaa usein ”mitä vaan” perinteisestä opettajajohtoisesta ja esittävästä luento-opetuksesta poikkeavaa koulutuskäytäntöä. Oppimisympäristöä voidaan arvioida avoin-suljettu-akselilla. Määritelmän mukaan *”avoin oppimisympäristö on sellainen, jossa pyritään saamaan aikaan optimaalinen joustavuus ajan, paikan, menetelmien, toteutustapojen ja oppisisältöjen suhteen”* (Manninen, 2001, s. 34). Avoimuus tarkoittaa tässä samaa kuin joustavuus. Verkko-oppimisympäristö voidaan tehdä niin joustavaksi kuin se on tarkoituksenmukaista. Internetiin ja oppimisympäristö-terminiin liittyy eräs väärinkäsitys. Internetiä pidetään usein jo itsessään oppimisympäristönä, koska se sisältää ”rajattomasti” tietoa. Oppimisympäristö eroaa kuitenkin ympäristöstä siten, että siinä on didaktinen

ulottuvuus. Muita oppimisympäristön ulottuvuuksia on sosiaalinen, fyysinen ja tekninen ulottuvuus. (esim. Manninen, 2001)

Verkko-oppimateriaalin laatimisessa kartoitetaan ensin kohderyhmään ja oppimiseen liittyviä asioita sekä se, mitä saavutetaan käyttämällä verkkoa ja mitä verkon ominaisuuksia voidaan hyödyntää. Kaksi ensimmäistä asiaa on selvitettävä myös paperilla olevaa oppimateriaalia tehdessä. Osa kohderyhmään liittyvistä kysymyksistä on järkeviä lähinnä aikuiskoulutuksessa. Lukio-opetuksessa lähes kaikki ovat kokoajaopiskelijoita ja yleensä opiskelulla tähdätään tutkintotodistukseen. Siinä kuitenkin jollakin tasolla voi miettiä, kuinka paljon opiskelija on valmis käyttämään aikaa tiettyyn oppiaineeseen tai opiskelukokonaisuuteen. Tähän seikkaan ja resurssiasioihin vaikuttavat todennäköisesti vahvasti opettaja sekä oppilaitos. Oppimiseen liittyviä selvitettäviä asioita ovat oppimateriaalin tekijän oma oppimis- ja tietokäsitys ja niiden kautta tuleva mielipide siitä, millaista oppimista ja tiedon rakentamista haluaa oppimateriaalilla saada aikaan. (esim. Lindh ja Parkkonen, 2001)

Verkko-opiskeluprosessin vaiheet ovat a) aloitus, b) oppimismateriaaliin tutustuminen, c) oppimistehtävien tekeminen ja d) arviointi. Aloituksella tarkoitetaan usein orientoitumista verkko-opiskeluun. Jos verkossa olevat opiskeluvälineet ovat outoja opiskelijoille, ne tulee esitellä aloitusvaiheessa. Tällaisia voivat olla esimerkiksi oppimisalustat tai keskusteluryhmät. Oppimismateriaaliin tutustumisvaihe ja oppimistehtävien tekemisvaihe menevät verkko-opetuksessa usein limittäin. Oppimistehtäviä ratkoessaan opiskelija käy hakemassa lisää tietoa tai tarkistamassa tietojaan, jotta voi ratkaista tehtäviä. Arviointivaiheessa voidaan käyttää monivalintakysymyksistä ja avoimista tehtävistä koostuvaa testiä. (Kalliala, 2002)

Verkko-opetuksen hyviä ja huonoja puolia on tutkittu Suomessa melko vähän. Aksela (2005) on tutkinut väitöskirjassaan uutta kemian verkko-opiskelu ympäristöä. Tämä oppimisympäristö motivoi oppilaita kemian opiskeluun ja tuki korkeamman asteen ajattelutaitojen kehittymistä.

Nevgi ja Tirri (2001) ovat tutkineet kyselylomakkein aikuisopiskelijoiden ja heidän opettajiensa mielipiteitä verkko-oppimisesta. Nämä opiskelijat kävivät etäopetuskurssia vain verkon välityksellä eivätkä he tavanneet toisiaan. Opettajat olivat pitäneet 2-3

verkkokurssia. Taustateoriana Nevgillä ja Tirrillä oli Jonassenin vuonna 1995 määrittelemä mielekkään oppimisen kriteeristö, johon he ottivat mukaan Ruokamon ja Pohjolaisen kehittämän käsitteen oppimisen transfer eli opitun siirtämisen opiskelutilanteesta muihin tilanteisiin. Jonassenin mielekkään oppimisen kriteerit ovat aktiivisuus, konstruktivisuus, yhteistoiminnallisuus, intentionaalisuus, keskustelumuotoisuus ja vuorovaikutteisuus, kontekstuaalisuus ja reflektiivisyys.

Nevgin ja Tirrin (2001) raportin mukaan näistä kriteereistä opiskelijoiden intentionaalisuus ja aktiivisuus olivat verkko-oppimista parhaiten kuvaavia ominaisuuksia. Myös konstruktivisuus ja opittujen asioiden siirrettävyys kuvaavat melko hyvin verkkokurssia. Nämä kaikki tekijät ovat tärkeitä aikuisopiskelijalle. Intentionaalisuus ja aktiivisuus tarkoittaa sitä, että opiskelija itse suunnittelee opintojaan ja määrittelee oppimistavoitteensa. Aktiivisuus itse oppimistapahtumassa tulee esille konstruktivisuudessa. Sen taustalla olevassa oppimiskäsityksessä korostetaan myös sitä, että uusi asia pitäisi pystyä liittämään aiempiin tietoihin. Oppimisen transfer taas on erityisesti aikuiselle tärkeää, koska hän on usein tullut kurssille parantaakseen ammattitaitoaan. Tässä pro gradu -työssä suunniteltavassa [www-oppimateriaalissa](#) intentionaalisuus ja aiempien tietojen huomioonottaminen näkyy johdantokysymyksin.

Nevgi ja Tirri etsivät tutkimuksessaan myös oppimista estäviä tekijöitä. Kaikki tekijät koettiin vaikutuksiltaan vähäisiksi. Niistä kuitenkin opiskelijoiden ajanhallinnan vaikeudet sekä henkilökohtaisen palautteen ja ohjauksen puute olivat suurimmat esteet oppimiselle. Opettajat pitivät oppimista estäviä tekijöitä voimakkaampina kuin opiskelijat, mikä arveltiin johtuvan siitä, että opettaja on yhteydessä opiskelijaan lähinnä silloin, kun opiskelijalla on ongelmia. Opettajien mukaan suurimmat oppimista estävät tekijät ovat ajanhallinnan vaikeus, eristyneisyys ja yksinäisyys sekä verkkokeskustelun outous. Kalliala (2002) tuo verkko-opiskelua käsittelevässä kirjassaan esille myös opettajan ajanhallinnan vaikeudet. Nevgin ja Tirrin tutkimuksessa tällaisesta kertoo edellä mainittu palautteen ja ohjauksen puute. Kalliala huomauttaa, ettei verkko-opetukselle ole opettajankaan lukujärjestyksessä varattu tiettyä paikkaa.

Verkossa on paljon materiaalia puu- ja paperikemiasta, mutta ei syvempää tarkastelua tehtävineen. Luma-keskuksen sivuilla on laaja ja monipuolinen linkki-kokoelma [www-oppimateriaaleista](#). Taulukossa 4.4 on linkkikokoelman osoitteet ja viimeisenä on

kokoelmista löytyneitä puu- ja paperikemiaa käsitteleviä sivustoja. Ensimmäisessä linkkikokoelmassa on myös englannin- ja ruotsinkielisiä sivustoja. Aiheina ovat esimerkiksi hiilen kiertokulku, ilmakehän merkitys (luonnon hyvinvointiin liittyviä), muovi ja metallit (liittyvät teollisuuteen). Tässä kokoelmassa on myös yleisesti metsäteollisuutta esittelevä ja nuorille suunnattu Ultra-sivusto. Sivustot tarjoavat myös tehtäviä kemian perusasioista sekä tukea opetuksen välineiden käyttöön, esimerkiksi molekyyli mallinnukseen.

Taulukon ensimmäisestä linkkikokoelmasta pääsee jälkimmäiseen linkkikokoelmaan, jossa on kemian opettajaksi opiskelevien tekemiä opetussivustoja. Puu- ja paperikemia – aiheesta on kehitetty Paperin kemian – ja Puun kemian – opetussivustot. Ensin mainittu on tehty lukiolaisille ja jälkimmäisenä mainittu yläasteikäisille. Ne on tehty projektitöinä Kemia yhteiskunnassa –kurssilla ja ne eivät ole kehittämistutkimuksia.

Taulukko 4.4. Linkkikokoelmia opetussivustoista ja puu- ja paperikemia –opetussivustojen osoitteet. (12.2.2007)

Verkko-oppimateriaaleja

- Linkkikokoelma, <http://www.helsinki.fi/luma/opetus/www-materiaalit/kemia.htm>
 - Linkkikokoelma, Kemian opetuksen keskuksen kursseilla tehdyt opetussivustot: <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/palvelut/opetusaineistot/elinymparistossa.htm>
 - Paperin kemian –opetussivusto: <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/paperi/index.htm>
 - Puun kemian –opetusivusto: <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/puu/index.htm>
-

4.3 Kokeellinen lähestymistapa

Kokeellinen lähestymistapa on keskeistä kemian opetuksessa. Puu- ja paperikemian opetuksessa se on ollut keskeistä erityisesti perusopetuksessa (esim. Haapoja, 2004). Lukiossa kokeellisuuden tavoitteena on, että opiskelija oppii 1) tekemään ja suunnittelemaan kokeita, 2) tulkitsemaan ja arvioimaan tietoa, 3) keskustelemaan hankkimastaan tiedosta, 4) esittämään hankkimaansa tietoa sekä myös 5) se, että opiskelija kiinnostuu kemiasta ja sen opiskelusta. (LOPS, 2003) Puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaaliin liitettyä kokeellisuudella voidaan tukea näiden tavoitteiden saavuttamista.

Kemian opetus tänään –tutkimuksessa (Aksela ja Juvonen, 1999) selvitettiin kemian opettajien näkemyksiä kokeellisuudesta. Melko suuri osa opettajista, eli 38 %, sisällyttää yhteen kemian kurssiin enemmän kuin kuusi työtä, ja 23 % opettajista ehtii käydä läpi 2-6 työtä yhdessä kurssissa. Lukion opettajat jättivät usein kokeelliset työt erilliselle työkurssille. Tärkeimmät perustelut kokeellisten töiden käyttöön ovat motivointi, kemian oppiminen ja se, että sitä pidetään olennaisena osana kemian opetusta. Useita kertoja perusteluksi kerrotaan myös taitojen oppiminen ja vaihtelu.

Tärkein piirre hyvässä kokeellisessa työssä on kemian teorian oppimisen tukeminen. Noin puolet (175/347) Kemian opetus tänään -tutkimukseen osallistuneista opettajista määritteli hyvän kokeellisen työn näin. Teoria esitellään yleensä ”erillään” eli se opetetaan ennen kokeellista työtä tai sen jälkeen tai syklisesti eli ensin työ, sitten teoria, sitten toinen työ. Neljäntenä vaihtoehtona on opiskella teoria kokonaan työn avulla. Teorian oppimisen tukemisen kohdalla korostettiin sitä, että ennen ja jälkeen kokeellisen työn keskustellaan ja pohditaan yhdessä. Myös noin puolet opettajista (169/347) arvostaa selkeyttä ja sitä, että tulos on selvästi nähtävissä.

Puu- ja paperikemian kokeellisia töitä on tutkittu proseminaarityössä (Haapoja, 2004). Tutkimus kohdistui yläasteen kemiaan. Oppikirjoissa esitetään kahdeksan erilaista kokeellista työtä. Parhaimpia töitä yläasteelle ovat uusiopaperin teko, paperin valkaisu, puun kuivatislaus ja paperissa olevat metallit.

Kokeellisten työtapojen tehokkuutta on tutkittu pitkään kemian opetuksen alalla. Aiemmin kokeellisuuden tehokkuutta tutkineet jakaantuivat kolmeen osaan mielipiteidensä osalta (Nakhleh *et al.*, 2002). Yksi osa ei tiennyt, onko se hyödyllistä vai ei, ja kaksi osaa edusti ääripäitä. Nakhleh, Polles ja Malina kokosivat Towards Research-Based Chemistry -aikakauskirjaan näitä tutkimuksia. Näistä kokeellisuuteen myönteisesti suhtautuvia tutkimuksia on koottu taulukkoon 4.5. Viimeisenä taulukossa on uudempi, toisesta lähteestä (Burewicz ja Miranowicz, 2006) poimittu tutkimus.

Taulukko 4.5. Tutkimuksia kokeellisuudesta.

Tutkija, julkaisuvuosi	Vaikutuksia oppimiseen ja sen taustatekijöihin
Bates, 1978	+ luennot, demonstraatiot ja laboratoriotyöt yhtä tehokkaita + laboratoriotyöt harjoittivat teknisiä taitoja + kokeelliset työt ravitsevat opiskelijoiden positiivisia asenteita ja antaa useammille oppilaille mahdollisuuden menestyä luonnontieteen opinnoissa - piti tärkeänä kehittää mielekkäitä/ tutkimusorientoituneita laboratoriotöitä, koska ne edustavat erilaista luonnontieteen oppimisen aluetta - tutkimuksenteon opetteluun täytyy olla aikaa ja kunnollista ohjausta
Kirschner ja Meester, 1988	+ epäsuoria todisteita metakognitiivisten taitojen ja ongelmanratkaisutaitojen kehittämisessä - liian helpot työt vähentävät oppilaiden motivaatiota ja uteliaisuutta - kaipasivat strategisempaa lähestymistapaa kokeellisiin töihin; virheiden tunnistaminen ja analysointi yms. Ei pelkkää motorista laitteiden käytön harjoittelua.
Lazarowitz ja Tamir, 1994	Kokeellisuuden päämääriä: + loogisen ajattelun ja organisoinnin kehittäminen, + tietokoneen hyödyntäminen tulosten muokkaamisessa. + Kokeellisuus antaa konkreettisia kokemuksia ja mahdollisuuden väärin käsitysten kohtaamiseen + arvomaailman konstruointi
Burewicz ja Miranowicz, 2006	+ Verrattiin eri tavoin annettuja ohjeita kokeellisiin töihin. Videon tai multimedian avulla tuotettujen ohjeiden tutustumisaika pitempi, mutta kokeellisen työn suorittamiseen kulunut aika lyhentyi ja virheiden

	määrä pieneni. Eli videolla ja multimedian avulla tuotetut ohjeet tehokkaita. à opiskelija alkaa luottaa enemmän omiin taitoihinsa, kun hän ei tee virheitä niin paljon (oma päätelmä)
--	--

Kahdessa vanhimmassa tutkimuksessa tutkijat haluavat muutosta kokeellisiin tehtäviin. Niiden pitäisi olla mielekkäämpiä tai tutkimusorientoituneempia, eikä vain tuttujen ilmiöiden havainnollistuksia. Myöhemmin tämä kannanotto on saatettu ottaa huomioon uusia kokeellisia töitä suunniteltaessa. Myöhemmissä tutkimuksissa nimittäin huomattiin, että opiskelijoiden ajattelun taidot – kuten looginen ajattelu tai ongelmanratkaisun taidot – kehittyivät tai niitä pyrittiin kehittämään kokeellisia työtapoja käyttämällä. Tietotekniikan kehitys alkaa näkyä uusimmissa tutkimuksissa. Sen avulla voi antaa ohjeita, sekä kerätä ja muokata tuloksia.

Jo vuonna 1982 tutkijat Hofstein ja Lunetta huomasivat, että tutkimus on keskittynyt vain oppimisen kognitiivisiin tekijöihin. Oppimisessa on kaksi muuta ryhmää; affektiiviset ja psykomotoriset tekijät. Affektiivinen tarkoittaa sivistyssanakirjan mukaan voimakkaan tunnepitoista asiaa. Tässä tapauksessa affektiivisellä tarkoitetaan usein oppiaineeseen kohdistuvaa asennetta. Psykomotorinen tarkoittaa lähes samaa kuin motorinen, ja se liittyy tässä käsien liikkeiden hallintaan. Bates oli tosin jo vuonna 1978 huomannut kokeellisten töiden vaikuttavan positiivisesti opiskelijoiden asenteisiin. Sen sijaan kokeellisuuden vaikutus psykomotorisiin taitoihin ei saanut tutkijoilta arvostusta, mutta sellaista havaittiin. Puu- ja paperikemian huolellisesti suunnitelluilla kokeellisilla tehtävillä voidaan tukea opiskelijan oppimista kaikkien kolmen tekijän osalta.

5 Kehittämistutkimus

Tutkimuksen päämäärä on lukion puu- ja paperikemian opetukseen suunnattu verkko-oppimateriaali. Oppimateriaaleja kehitetään tieteelliseen tutkimustietoon pohjautuen, nk. kehittämistutkimuksina. Kehittämistutkimus (engl. design reseach tai design-based research) on uusi kansainvälisesti hyväksytty tutkimusmenetelmä. Tutkimuksessa on useita syklisiä vaiheita. Ensin kehitetään oppimateriaali tarveanalyysin pohjalta. Sen jälkeen oppimateriaali testataan, ja testauksen tulosten perusteella oppimateriaalia kehitetään edelleen. Tarveanalyysin tulokset esitellään alaluvussa 6.1. Verkko-oppimateriaalin tavoitteet esitellään alaluvun 6.2 alussa ja niiden jälkeen esitellään tulokset. Verkko-oppimateriaali on liitteenä CD-rom-levykkeellä. Se julkaistaan verkossa Kemian opetuksen keskuksen sivuilla.

5.1 Tutkimuskysymykset

Tutkimuskysymykset ohjaavat tutkimusta ja tekevät siitä systemaattista ja loogista. Taulukossa 5.1 on esitetty kaikki tutkimuskysymykset kehittämistutkimuksen tarveanalyysiin liittyen.

Taulukko 5.1 Kehittämistutkimus osa 1: Tarveanalyysin tutkimuskysymykset.

Tutkimuskysymyksen numero ja kysymys
1. Miten puu- ja paperikemia on esillä lukion oppikirjoissa?
1.1 Mitä puu- ja paperikemian aiheita tuodaan esille?
1.2 Mitä puu- ja paperikemian aiheita ei ole käsitelty?
1.3 Mistä puu- ja paperikemian aiheista on kuvia?
2. Millaisia tehtäviä lukion kemian oppikirjoissa on puu- ja paperikemiaan liittyen?
2.1 Mitä kemiaa tehtävissä vaaditaan?
2.2 Mitä puu- ja paperikemian aihealueita ei käsitellä tehtävissä?
3. Minkälainen on mielekäs puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaali?

Ensimmäisessä kysymysryhmässä on tutkimuskysymykset oppikirjojen teoriaosuuden arvioimiseen ja toisessa kysymysryhmässä tehtäväosuuden arvioimiseen. Oppikirjoissa

esitettyä tietoaainesta analysoidaan kolmesta kirjasarjasta ja oppikirjojen tehtäviä neljästä kirjasarjasta (lähdeluettelossa on kirjojen nimet). Lisäksi arvioidaan kirjan näkökulmaa. Tarveanalyysin tutkimuskysymysten avulla saadaan selville, mitkä ovat mielekkään puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaalin tavoitteet.

5.2 Tutkimuksen toteuttaminen

Tämän tutkimuksen osat ovat 1) tarveanalyysi, joka tehdään oppikirjojen avulla, 2) verkko-oppimateriaalin tavoitteiden muodostus tarveanalyysistä ja 3) verkko-oppimateriaalin tekeminen ja arviointi. Tarveanalyysissä tutkitaan lukion kemian oppikirjojen sisältöjä. Suomessa on tehty erityisesti biologias oppikirjoista paljon nk. sisällönanalyysejä. Kemiassa niitä ovat suorittaneet esimerkiksi Ahtineva vuonna 2000 väitöskirja- ja Suihkonen vuonna 1995 liseniaattitutkimuksessaan. (esim. Ahtineva, 2000) Oppikirjat kertovat puu- ja paperikemian opiskelusta lukiossa hyvin, sillä opettajat ovat hyvin oppikirjasidonnaisia opetuksensa suunnittelussa (esim. Ahtineva, 2000 mainitsee muun muassa Sanchezin ja Valcarcelin, 1999 ja Montosen, 1999). Tarveanalyysin avulla saadaan tarkennettua verkko-oppimateriaalin tavoitteita. Verkko-oppimateriaali kehitetään tarveanalyysistä ja teoreettisesta viitekehyksestä tutkimustiedon mukaisesti.

6 Tutkimuksen tulokset

6.1 Tarveanalyysin tulokset

Tässä luvussa kartoitetaan sitä, mitä puu- ja paperikemiasta on kerrottu lukion kemian oppikirjoissa. Tutkittavia kirjasarjoja on kolme kappaletta, koska muissa kirjasarjoissa kemiallista metsäteollisuutta ei ollut mukana. Erästä sarjasta on valmistunut uusien opetussuunnitelmien perusteiden mukainen neljännen kurssin oppikirja. Siinä ei kuitenkaan käsitelty ollenkaan kemiallista puunjalostusteollisuutta. Oppikirjasarjat on hyvän tutkimusetiikan mukaisesti nimetty A:ksi, B:ksi ja C:ksi, ja kirjan numero viittaa sarjan osaan. A3-kirjasta on mukana sivut 182-186, A2-kirjasta s. 91 sekä 120, B2-kirjasta s. 82-83 sekä 96 ja C2-kirjasta s. 114-117 sekä sivu 122.

6.1.1 Sellunkeittomenetelmien esittely lukion kemian oppikirjoissa

Tutkittavia oppikirjojen sivuja ovat tässä alaluvussa: A3-kirjasta sivut 183-184, B2-kirjasta sivut 82 ja 83 sekä C2-kirjasta sivut 115-117. Seuraaviin kahteen taulukkoon 6.1 ja 6.2 on koottu, mitä sellunkeittoon sekä valkaisuun liittyviä asioita kirjoissa on esillä. Kirjasarjassa C pari kohtaa löytyy opettajanoppaan kalvopohjista ja taulukoissa on näissä kohdissa merkintä "opas" suluissa.

Taulukkoja 6.1 ja 6.2 tarkastelemalla voidaan todeta, että sulfaattimenetelmän käsittely on A- ja C-kirjoissa laajuudeltaan suunnilleen samaa tasoa. B2-kirjassa on mainittu hieman vähemmän konsepteja. Sulfiittimenetelmä esitellään A3-kirjassa, mutta todetaan myös, että tämäntyyppiset tehtaat ovat jäämässä pois käytöstä. B2- ja C2-kirjoissa sitä ei esitellä ollenkaan.

Taulukon 6.1 on koottu yleisiä asioita sulfaattimenetelmästä. Kaikissa kirjoissa kerrotaan sulfaattikeiton olosuhteet (kohdat 3 ja 5), mihin se perustuu (kohta 1) sekä mitä kemikaaleja keitosta voidaan ottaa talteen (kohta 6). A3-kirjassa kerrotaan myös molemmat keittokemikaalit (kohta 4) sekä mainitaan sivutuotteista metanoli (kohta 7). C2-kirjassa kerrotaan sellusta valmistetun paperin ominaisuuksia (kohta 8).

Taulukko 6.1. Yleistä tietoa sulfaattimenetelmästä.

Konsepti	A3	B2	C2
1. Sellunkeitossa muu puuaines paitsi selluloosa liukenee.	*	*	*
2. Menetelmän nimi on peräisin natriumsulfaatista.	*		*
3. Sulfaattikeitossa on emäksiset keitto-olosuhteet.	*	*	*
4. Keittokemikaalit, natriumhydroksidi NaOH ja natriumsulfidi Na ₂ S.	*	(*, vain Na ₂ S)	
5. Keittokattilassa vallitsee korkea/kova paine.	* (kt)	*	*
6. Kemikaaleja, kuten mäntyöljyä ja tärpähtiä, otetaan talteen keittoliuoksesta.	*	*	*
7. Sulfaattikeiton sivutuotteena saadaan myös metanolia.	*		
8. Sellusta valmistettu paperi on lujaa ja se säilyttää hyvin valkoisuutensa.			*

Muut merkinnät: (kt) tarkoittaa sitä, että asia tulee esille kuvatekstissä.

Taulukossa 6.2 on keittolipeään liittyviä asioita. Kirjassa B2 ei ollut tässä olevia konsepteja ollenkaan. Taulukon ensimmäisessä kohdassa olevat valko- ja mustalipeä tarkoittavat lipeän nimitystä ennen ja jälkeen keiton. Kohdat 2 ja 3 koskevat mäntyöljyä. Mäntyöljyhän saippuoituu ja on vaahtona lipeän pinnalla, mistä se saadaan talteen. Kahdessa viimeisessä kohdassa kerrotaan mitä keittolipeälle voidaan käytön jälkeen tehdä. Näissä asioissa ainoana erona on viimeinen kohta, eli A3-kirjassa kerrotaan, että mustalipeän kuivaamisesta ja polttamisesta saadaan kemikaalit uuteen sulfaattikeittoon.

Taulukko 6.2. Lipeään liittyvät asiat.

Konsepti	A3	C2
1. Nimitykset valkolipeä ja mustalipeä.	*	* (opas)
2. Mustalipeän pinnalta otetaan talteen mäntyöljy.	*	* (opas)
3. Raakamäntyöljyä/raakasuopaa täytyy käsitellä jatkojalostusta varten.	*	*
4. Jäteliemen/mustalipeän polttaminen.	*	*
5. Mustalipeän tuhkasta saadaan raaka-aineet uuteen valkolipeään.	*	

Muut merkinnät:

- (opas) tarkoittaa, että asia on opettajan oppaan kalvoilla.

A3-kirjassa on eräänä väliotsikkona Klooripäästöjen vähentäminen. Tätä asiaa käsitellään samalla sivulla (s. 184) kuin mekaanista massaa ja kemihierrettä. Noin puolet sivusta täyttää kuva, joka liittyy sellunvalmistukseen. Klooripäästöjä käsitellään kahden liiankin pitkän kappaleen verran ja mekaanista massaa sekä kemihierrettä kumpaakin yhden hieman lyhyemmän kappaleen verran. Mekaaninen massa ja kemihierre käydään läpi seuraavassa kappaleessa 6.1.2 Muiden massanvalmistustapojen esittely oppikirjoissa. B2-kirjassa ympäristöasiat ”kuitataan” toteamalla, että ympäristön tila on suuressa määrin riippuvainen kemiallisesta puunjalostusteollisuudesta. Kohdassa pääasiana on tämän teollisuuden alan keskeisyys Suomessa ja Suomen kansantaloudessa.

A3-kirjan Klooripäästöjen vähentäminen –kappaleessa kerrotaan suosituksesta, johon tehtaiden tuli pyrkiä vuoteen 2000 mennessä. Suosituksen antoi Itämeren komissio vuonna 1986, ja siinä vaadittiin päästöjen alentamisesta puoleen aiemmista. Silloiset klooripäästöt olivat 4,5 kg yhtä sellutonnia kohti. Suositusarvot saavutettiin ja alitettiin ennen takarajaa: Vuonna 1993 klooriyhdistepäästöt olivat 0,6 kg sellutonnia kohti. (B3-kirja) Klooripäästöjen aleneminen on onnistunut A3-kirjan mukaan siirtymällä jatkettuun keittoon, ja ottamalla käyttöön otsoni- tai happivalkaisutekniikka sekä korvaamalla kloori klooridioksidilla.

Valkaisukemikaaleja mainitaan kirjoissa A3 ja C2. A3-kirjassa edellä esitellyssä Klooripäästöjen vähentäminen –kappaleessa tulee esille otsonin, hapen ja klooridioksidin ympäristöstävällisyys verrattuna kloorikaasuun. A3-kirjassa mainitaan näiden kolmen kemikaalin lisäksi vetyperoksidi. C2-kirjassa mainitaan vetyperoksidi ja otsoni.

A3-kirjassa sellunvalmistukseen liittyy neljä kuvaa. Näistä kahdessa on kuvattu puun tai sellun siirtymistä jonnekin, eivätkä ne siis ole kovin tärkeitä. Niissä tulee ainoastaan esille tehdasympäristö ja mittakaavat teollisuudessa. Joillekin oppilaille on hyödyllistä nähdä omin silmin kuinka suuri sellupaali on, ja esimerkiksi juuri mainittujen klooripäästöjen suuruus on helpompi hahmottaa. Muista kahdesta kuvasta on muokattu taulukko 6.3, jossa on esitetty luonnehdinta kuvasta ja kuvateksti. Näiden kuvatekstien sisältämät tiedot on otettu huomioon aiemmissa taulukoissa.

Taulukko 6.3. A3-kirjassa olevat kuvat sellunvalmistuksesta.

Luonnehdinta kuvasta	Kuvateksti
Hakeosasto	<i>"Sellua valmistetaan keittämällä lastuiksi hakattu puu korkeassa paineessa happo- tai lipeäliuoksessa. Kuvassa on sulfaattiselluloosatehtaan hakeosasto."</i> (A3, s. 184)
Sellutehdas	<i>"Vuonna 1992 Pohjois-Karjalaan valmistunut Enocell Oy:n sellutehdas tuottaa noin puoli miljoonaa tonnia valkaistua sulfaattisellua vuodessa. Sellu valkaistaan ilman kloorikaasua. Valkaisukemikaaleina käytetään klooridioksidia tai vetyperoksidia. Uuden valmistustekniikan ja jätevesien puhdistustekniikan ansioista orgaanisia klooriyhdisteitä pääsee vesistöön vain 0,14 kg sellutonnin kohden."</i> (A3, s. 185)

6.1.2 Muiden massanvalmistustapojen esittely oppikirjoissa

Muista massanvalmistusmenetelmistä kerrotaan kirjoissa A3 ja C2. C2-kirjassa mekaanisesta massanvalmistuksesta kerrotaan kokeellisen tehtävän ohjeistuksen yhteydessä. Kokeellisessa tehtävässä osoitetaan floroglusinolilla mahdollinen ligniini paperissa, ja tämä teoria toimii johdantona tehtävään. A3-kirjassa taas on lyhyt kappale mekaanisesta massasta. Molemmissa kirjoissa kerrotaan, että mekaanisessa käsittelyssä eli hiertämisessä koko puuaines saadaan talteen ja, että hierteestä valmistettu tai sitä runsaasti sisältävä paperi on nopeasti kellastuvaa (kohta 7) ja huonolaatuista eli/tai helposti repeilevää (kohdat 2 ja 6). Muuten hierteestä ja hierrettä sisältävästä paperista kertovat asiat ovat erilaisia. Kirjojen esityksistä on koottu taulukko 6.4.

Taulukko 6.4. Tietoa hierteestä.

Konsepti	A3	C2
1. Hiertämällä/jauhamalla saadaan koko puuaines massaan.	*	*
2. Massaa syntyy paljon, mutta sen valmistus vaatii runsaasti energiaa.	*	
3. Puuainesta voidaan pehmentää kemiallisesti, jolloin energiantarve vähenee.	*	
4. Mekaanisesti käsiteltyt kuidut repeilevät ja katkeilevat.		*
5. Hierrepaperi on heikkolaatuista.	*	
6. Runsaasti hierrekuitua sisältävä paperi repeilee helposti.		*
7. Runsaasti hierrekuitua sisältävä paperi kellastuu nopeasti (aurionvalo).	*	* (*)
8. Paperin kellastuminen johtuu siinä olevasta ligniinistä.	*	(*)
9. Sanomalehtipaperissa on ligniiniä.		*

6.1.3 Paperinvalmistuksen esittely lukion kemian oppikirjoissa

Paperinvalmistuksesta kertovia osuuksia on kaikissa kirjoissa. A3-kirjassa on yksi melko pitkä kappale paperista ja lisäksi kaksi paperinvalmistukseen liittyvää kuvaa. B2-kirjassa on tekstissä yksi lause ja kuvatekstissä toinen. Lisäksi kahdessa lauseessa viitataan paperiin, kun puhutaan siitä, minkä vuoksi sellua valmistetaan. C2-kirjassa kaikki paperinvalmistukseen liittyvä on esitetty kuvatekstissä. Kaikista kuvista esitetään kuvien luonnehdinnat ja kuvatestit kokonaisuudessaan taulukossa 6.5.

A3-kirjassa paperinvalmistuksesta kertovasta tekstistä puolet käsittelee paperinvalmistuksen historiaa ja ennen sitä kerrotaan kolmella lauseella miten paperia tehdään. Lisäksi tämän kirjan tekstissä kerrotaan, mitä paperi sisältää (vettä, sellua ja paperiliimaa). Varsinaisessa tekstissä ja kuvatekstissä mainitaan paperinvalmistuksen

kolme päävaihetta; viiraus, puristus ja kuivaus. C2-kirjassa selitetään paperinvalmistuksen päävaiheet seikkaperäisemmin, ja tämä teksti on esitetty taulukon 6.5 viimeisessä osiossa. B2-kirjassa paperin valmistuksesta kerrotaan vain se, että siinä sellu lietetään (takaisin) veteen.

Taulukko 6.5. Paperinvalmistukseen liittyvät kuvat ja kuvatestit tutkituissa oppikirjoissa. (ei pysty muokkaamaan koulun koneella)

Luonnehdinta kuvasta	Kuvateksti
Paperikone	<i>”Paperikoneen pitkällä valmistuslinjalla sellu ja lisäaineet puristetaan paperiksi ja kuivataan. Suomalainen paperikoneiden suunnittelu ja valmistus on merkittävää maailmanlaajuisesti.” (A3, s. 183)</i>
Paperirullia siirtotelineillä	<i>”Paperirullat ovat lähdessä ulkomaisille kuluttajille. Yksi rulla voi sisältää yli 50 km paperia.” (A3, s. 183)</i>
Sellupaaleja, joita siirretään.	<i>”Pesty sellumassa puristetaan levyiksi, kuivataan ja leikataan arkeiksi varastointia ja kuljetusta varten. Paperia valmistettaessa selluloosa lietetään takaisin veteen.” (B2, s. 83)</i>
Paperiarkkikone	<i>”Paperin raaka-aineena käytetään muun muassa puusta saatuja kuituja tai jät-paperista tuotettua uusiomassaa. Paperinvalmistuksessa kuitu-vesiseos johdetaan paperikoneeseen, jossa seos levitetään tasaisesti siiviläkudokselle eli viiralle, jonka läpi suurin osa vedestä valuu. Viiralta irrotettu märkä kuitu johdetaan huovan päällä märkäpuristimien telojen väliin. Sieltä paperi kulkee kuivaosaan, jossa se ja kuivaushuopa kiertävät kuumia sylintereitä. Lopuksi kuiva paperi kulkeutuu sileiden telojen välistä rullattavaksi. Kuvassa on kone, jolla paperirullan paperista leikataan A4-kokoisia paperiarkkeja.” (C2, s. 117)</i>

6.1.4 Puusta saatavien kemikaalien esittely lukion kemian oppikirjoissa

Puusta saatavat kemikaalit on koottu taulukkoon 6.6. Kirjassa C2 esitellään puusta saatavista kemikaaleista melko laajasti useimpia. Kirjoissa A3 ja A2 lähinnä mainitaan kemikaaleja. Kirjassa B2 esitellään kappaleessa Räjähäviä estereitä selluloosanitraatti ja –asettaatti.

Taulukko 6.6. Puusta saatavien kemikaalien esittely oppikirjoissa.

Kemikaali	A2 tai A3	B2	C2
Tärpätti	*	(*)	*
Mäntyöljy	*	(*)	*
Metanoli	*		
Selluloosanitraatti	*	* (s. 96)	*
Selluloosa-asettaatti	*	* (s. 96)	
Karboksimetyyliselluloosa			*
Viskoosi	*		*
Ksylitoli	*		*
Puusterolit			*

C2-kirjassa esiteltävistä kemikaaleista tärpätin esittely on laajinta. Tärpätin kerrotaan koostuvan lähinnä pineenistä, jonka kemiallisesta rakenteesta ja käyttökohteista kerrotaan. Sitä ei kerrota, että pineeni ja muut raakatärpätin jakeet erotetaan toisistaan tislamalla. Taulukon 6.7 a-sarakkeeseen on koottu C2-kirjan esittämät asiat tärpätistä ja sen käyttökohteista. B-sarakkeessa on C2-oppikirjassa esitetyt tiedot terpeeneistä ja pineenistä. Esittely vaikuttaa sopivanlaajuiselta. Mukana voisi olla vielä pineenin rakennekaava. Kuvatekstissä voisi painottaa tyydyttymättömyyttä, vaikka se saattaa tulla opettajan esityksessä esille.

Taulukko 6.7. Tietoa tärpätistä ja terpeeneistä.

a) Tärpätti ja sen käyttö	b) Terpeenit ja pineeni (määritelmät)
- otetaan talteen keittokattilassa muodostuneista höyryistä	- terpeenit ovat kasvikunnassa esiintyviä, helposti haihtuvia hiilivetyjä ja niiden happipitoisia johdannaisia. Esimerkkejä terpeeneistä: pineeni sekä hartsihapot.
- ”Tärpätin pääainesosa on terpeeneihin lukeutuva pineeni”	
- Pineeni on kemianteollisuuden raaka- ja liuoteaine.	- Pineeni on kaksirenkainen tyydyttymätön hiilivety.
- Pineeni on maalien liuote ja puhdistusaine.	- Terpeenejä on runsaammin havu- kuin lehtipuiden pihkassa.

C2-kirjassa mäntyöljystä kerrotaan, mitä se sisältää ja mitä kyseiset aineet ovat. Tässä mainitaan raakamäntyöljyn tislauksen, toisin kuin raakatärpätin kohdalla. Raakamäntyöljyä kerrotaan käytettävän maali- ja liimateollisuudessa, ja mäntyöljyä mäntysaippuan valmistukseen. Raakamäntyöljyn ja mäntyöljyn eroa ei kunnolla selitetä, mutta osa oppilaista saattaa pystyä päättelemään sen. Nämä asiat koottu taulukkoon 6.8. Tähdellä (*) merkitty kolmas kohta tulee esille myös edellisessä taulukossa.

Taulukko 6.8. Tietoa mäntyöljystä (C2-kirja).

Mäntyöljy
- mäntyöljy on rasva- ja hartsihappoa, osuudet mainittu
- rasvahapot öljy- ja linolihappoa
- hartsihapot lukeutuvat terpeeneihin (*)
- raakamäntyöljyä tislataan, jolloin saadaan raaka-aineita maali- ja liimateollisuudelle
- mäntyöljystä valmistetaan mäntysaippuaa, joka on luontoystävällisempää kuin synteettiset pesuaineet

A2-kirjassa on kirjan loppupuolella (s. 120) sivunmittainen lisätietopaketti ksylitolista. B2-kirjassa esitellään kuvatekstissä ksylitoli ja Benecol-margariinin sisältämä puusteroli. Kuvateksti on kokonaisuudessaan taulukossa 6.9. A2-kirjassa on C2-kirjan asioiden lisäksi ksyloosin ja ksylitolin rakennekaavat sekä kerrotaan ksylitolin käyttöön liittyvistä hammaslääketieteellisistä tutkimuksista. Suomeen kerrotaan myös olevan merkittävä ksylitolin tuottaja. Lisäksi on kuva oletettavasti hammaslääkäristä, joka mainostaa Xylitol Jenkki -purukumia.

Kuva: Tyttö puhalttaa purukumipalloa.

Kuvateksti: *"Puu on osoittautunut merkittäväksi terveysvaikutteisten elintarvikkeiden lähteeksi.*

Ensimmäinen tällainen tuote on ksylitoli, jota harhaanjohtavasti sanotaan koivusokeriksi, vaikka se itse asiassa on moniarvoinen alkoholi. Ksylitoli on hampaiden kannalta turvallinen makeutusaine, sillä suun bakteerit eivät pysty käyttämään sitä hyväkseen.

Ksylitoli samoin kuin toinenkin terveyden kannalta hyödyllinen tuote, Benecol-margariini, ovat suomalaisia keksintöjä. Benecol-margariinin vaikuttava aine on puusteroleista jalostamalla saatu aine, joka alentaa kolesterolin pitoisuutta veressä."

Viimeiset taulukossa 6.6 olleet kemikaalit ovat selluloosan jalostustuotteita, eli ne ovat selluloosan estereitä ja eettereitä. Näiden esittelyjen laajuudesta on koottu taulukko 6.10. Siinä tähtien (*) määrä tarkoittaa sitä, kuinka paljon kyseisestä jalostustuotteesta kerrotaan. Yksi tähti tarkoittaa, että tuotteesta ei ole juuri muuta kuin nimi, kaksi tähteä tarkoittaa, että asiaa on hieman enemmän.

Tähtien määrästä selvityksenä pari kohtaa. Ensimmäisenä kohtana on selluloosanitraatti, mistä A2-kirja sai yhden tähden sekä B2- ja C2-kirja kaksi tähteä. A2-kirjassa selluloosanitraatin käyttökohteista mainitaan vain savuton ruuti. C2-kirjassa räjähdysainekäytön lisäksi mainitaan maalit ja lakat. A2-kirjassa kerrotaan, että selluloosan ja hapon reagoidessa muodostuu estereitä. Kunkin esterin valmistamiseen käytettävää happoa ei mainita, mutta ainakin osa opiskelijoista pystyy sen pääättelemään esterin nimestä. C2- ja B2-kirjoissa kerrotaan vielä lisäksi, että typen määrä selluloosanitraatissa vaikuttaa siihen, mihin sitä käytetään. Tässä kohtaa B2-kirjassa kerrotaan selluloidista ja sen käyttökohteista. Viimeisenä kohtana taulukossa on viskoosi. C2-kirjassa selvitettiin viskoosiprosessi pääpiirteissään, ja tämän vuoksi se sai kolme tähteä.

Taulukko 6.10. Selluloosan jalostus. Tähtien (*) määrä kertoo siitä, kuinka paljon asiaa on käsitelty.

Jalostustuote	A2	B2	C2
Selluloosanitraatti	*	**	**
Selluloosa-asetaatti	*	*	
Karboksimetyyliselluloosa			**
Viskoosi	*		***

6.1.5 Puu- ja paperikemian tehtävät lukion kemian oppikirjoissa

Puu- ja paperikemian tehtävien analyysissä on mukana neljä oppikirjasarjaa. Niistä kolme on samoja kuin tietoaimes osuudessa, ja neljäntenä (kirja D4) on nykyisten opetussuunnitelmien perusteiden aikana valmistettu kirja. Oppikirjoissa tehtäviä on yhteensä yhdeksän, ja ne on kirjoitettu kokonaisuudessaan taulukkoon 6.11 (seuraavalla sivulla). A-kirjasarjassa on neljä kemialliseen metsäteollisuuteen liittyvää tehtävää ja yksi hiilihydraatteihin ja erityisesti jalostustuotteisiin liittyvä tehtävä. B2-kirjassa on kolme tehtävää, joista kaksi liittyy paperituotteisiin ja yksi selluloosaan. C2- ja D4-kirjassa on yksi tehtävä.

Taulukko 6.11. Tehtävät oppikirjoissa.

Tehtävä (kirja)
1. ”Sanomalehtipaperi valmistetaan yleensä puuhiokkeesta ja aikakauslehtipaperin raaka-aineena käytetään mekaanista massaa, sellua ja täyte- sekä päällysteaineena kaoliinia (savea). Saunan pesässä poltettaessa aikakauslehti palaa selvästi huonommin kuin sanomalehti, ja siitä jää jäljelle enemmän tuhkaa. Mikä on syy?” (A3, s. 186)
2. ”Sellutonnin valmistamiseen tarvitaan kaksi kertaa niin paljon puuta kuin hierretonnin. Mistä tämä johtuu?” (A3, s. 183)
3. ”Pölliin hiominen ja puuhakkeen jauhaminen vaativat paljon sähköä. Yksi kuumahierrettä valmistava tehdas kuluttaa vuodessa saman verran sähköä kuin Tampereen kokoinen kaupunki. Sellutehtaat sen sijaan toimivat ilman ulkopuolista sähköä. Miten selität tämän?” (A3, s. 183)
4. ”Talouspaperi on lähes puhdasta selluloosaa. Ota arkki talouspaperia ja revi se pituussuuntaan. Tee sama myös poikittaissuuntaan. Mitä eroja havaitset repäisyjäljessä? Mitkä tekijät paperin rakenteessa aiheuttavat eron?” (B2, s. 83)
5. ”Miksi talouspaperi imee hyvin vettä? Selitä syy paperin fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien perusteella.” (B2, s. 83)
6. ”Mitä tarkoitetaan jätepaperin siistauksella?” (A3, s. 183)
7. ”Mitä eroa on käsitteillä sellu ja selluloosa?” (C2, s. 122)
8. ”Aineryhmillä on tyypillisiä reaktioita. a) Hapot protolysoituvat vedessä. b) Emäkset protolysoituvat vedessä. c) Alkoholit muodostavat estereitä. e) Aldehydit pelkistävät. Mitkä näistä reaktioista ovat tyypillisiä myös sokereille? Mikä osa molekyylistä ottaa osaa reaktioon?” (A2, s. 91)
9. ”Puolisynnteettinen polymeeri nitroselluloosa on vanhimpia synteettisiä aineita. Sitä valmistetaan nitraamalla luonnon selluloosaa typpihapon ja rikkihapon seoksella. Selluloosan tietyt OH-ryhmät korvautuvat prosessissa nitroryhmällä –ONO ₂ . a) Mitä syntyy nitrausreaktion sivutuotteena? Täydennä reaktioyhtälö. (esitetty pelkät polymeeriketjut reaktioyhtälössä) b) Nitroselluloosa tunnetaan myös nimellä selluloidi. Sitä käytettiin ensimmäisten elokuvien filmimateriaalina. Materiaalin on todettu hajoavan valon vaikutuksesta niin, että nitroryhmät muuttuvat typen oksideiksi ja reagoivat edelleen ilman hapen ja kosteuden kanssa typpihapoksi. Syntynyt typpihappo edistää materiaalin hajoamista edelleen, koska se kiihdyttää nitroryhmien irtoamista polymeeristä ja pilkkoo polymeeriketjua lyhyemmiksi yksiköiksi. Kirjoita reaktioyhtälö siitä, miten typpihappo syntyy typen oksideista ja siitä, miten selluloosa pilkkoutuu.” (D4, s. 158)

Tehtävässä 1 tarvitaan tietoa palamisesta. Tehtävässä mainitaan kaoliini (eli savi), joka jää tuhkaan, koska ei pala. Toisen tehtävän vastauksen keksimisessä on avuksi se tieto, että puussa on noin puolet selluloosaa, ja koska sellunkeitossa muut aineet liuotetaan pois, niin puusta saadaan noin puolet hyödynnettyä. Tehtävään 3 on vastaus kirjassa, eli sulfaattisellutehtaat saavat energian ligniinin polttamisesta. Neljännessä tehtävässä tarvitaan jonkin verran tietoa siitä, millainen molekyyli selluloosa on. Repeytymissuunta kertoo sen, miten päin selluloosakuidut ovat talouspaperissa. Tehtävässä 5 ratkaisuun tarvitaan tietoa selluloosan molekyyliarakenteesta. Kuudennessa tehtävässä ei välttämättä tarvitse kemian tietoja. Seitsemännessä tehtävässä pitää ymmärtää kysytyt käsitteet sellu ja selluloosa. Siinä pitää hahmottaa, ettei kasvavassa puussa oleva selluloosa ole samaa ainetta kuin sellunkeitosta saatava aine. Tehtävissä 8 ja 9 tarvitaan kemiallisten reaktioiden yleistä tuntemista, kahdeksannessa tehtävässä myös sokereiden rakenteen tuntemista.

Taulukossa 6.12 on määritelty tehtävien vaikeustaso. Tasot ovat Bloomin taksonomian mukaisia ajattelun taitojen tasoja (esim. Aksela, 2005). Tasoissa mennään korkeammalle tasolla, kun taulukossa liikutaan oikealle. Korkeimmalle tasolle, analysointiin päästään tehtävässä 4, vaikka tehtävän anto vaikuttaa lapselliselta. Alinta tasoa katsotaan edustavan tehtävä 6, jossa kysytään mitä jätepaperin siistaus tarkoittaa. Tämän tehtävän vaikeustasoa oli hankala määritellä. Yläasteella puhuttiin siistauksesta, mutta oppilaat ovat melko varmasti unohtaneet sen. Tämän perusteella tehtävässä edellytetään muistamista. Kirjassa A3 puhutaan vain siistausmassasta ja siitä, että jätepaperista tehdään siistausmassaa. Järkeilemällä saattaa myös päästä oikeaan vastaukseen, eli vanha muste kannattaa ottaa jätepaperista pois, jotta uusi tuote on vaaleampaa.

Taulukko 6.12. Tehtävien vaikeustaso (tasot Bloomin taksonomian mukaisia).

Vaikeustaso	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Arviointi/ Evaluointi									
Tiedon rakentaminen									
Analysointi				*					
Soveltaminen				*	*			*	*
Ymmärtäminen (päättely)	*	*	*		*	(*)	*	*	*
Muistaminen		*	*			*		(*)	

Taulukkoon 6.13 on merkitty tehtävän aihe ja onko tehtävässä kytkös ympäristöasioihin. Yleisimmin tehtävät liittyvät jollakin tavalla selluloosaan, ja ”epäsuosituin” aihe on selluloosanitraatti. Kolme A3-kirjan tehtävää kytkeytyy ympäristöasioihin, kun muiden kirjojen tehtävissä ei ole kytkentöjä siihen.

Taulukko 6.13. Tehtävän aihe tai kytkeytyminen.

Tehtävän aihe	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Massojen vertailu	*	*	*						
Paperi				*	*	*			
Selluloosa		*		*	*		*	*	
Selluloosan reaktiot								*	*
Selluloosa- nitraatti									*
Ympäristöasiat		* (puun tarve)	* (energia)			* (jäte- paperi)			

Taulukon 6.13 perusteella voi pohtia sitä, kuinka kattavasti puu- ja paperikemian aiheet on lukion kemian oppikirjojen tehtävissä käsitelty. Sen mukaan selluloosasta on kaikissa kirjoissa tehtäviä. Jos ottaa huomioon sen, että opettajilla on yleensä useita kirjoja, joista

voi kerätä tehtäviä tunneille, niin tehtäviä on hyvin monipuolisesti. Puu- ja paperikemian aiheista kuitenkin sulfaattisellunkeitto- ja valkaisuaiheet puuttuvat täysin ja puusta saatavista kemikaaleista on vain yksi tehtävä. Oppimateriaalin tehtävien tavoitteiksi tulee tämän perusteella kehittää sopivia tehtäviä näistä aiheista. Myös tehtäväsarja kierrätyskuiduista voisi olla varteenotettava idea. Tehtävistä pyritään tekemään keskimäärin vaativampia kuin nämä olivat.

6.1.6 Yhteenveto tarveanalyysistä

Puu- ja paperikemiaa käsitellään lukion kemian oppikirjoissa hyvin vaihtelevaisesti. Tärkeintä aluetta puu- ja paperikemiassa on sulfaattisellun valmistus, jota käsiteltiin eniten kirjassa A3, ja seuraavaksi eniten kirjassa C2. Kirjassa B2 sitä on käsitelty suppeasti (vain yksi kappale). Kummassakaan kirjassa, A3:ssa ja C2:ssa, sulfaattisellunkeiton käsittely ei ollut laajaa. Sopivia lisäkäsitteitä ovat esimerkiksi kappaluku, jatkettu ja jatkuva keitto. A3-kirjassa on maininta jatketusta keitosta, mutta sitä ei selitetä.

Kirjoissa A3 ja C2 on erilaiset painotukset puu- ja paperikemia -aiheessa. A3-kirja pysyi sellun-, mekaanisen massan ja paperinvalmistuksessa, C2-kirja taas esitteli myös sellunkeiton yhteydessä talteenotettavia kemikaaleja ja selluloosan jalostustuotteita. A-kirjasarjan 2. osassa on selluloosa muiden hiilihydraattien mukana ja sen ohessa esitellään muita puusta saatavia kemikaaleja. B2-kirjassa taas estereiden kohdalla esitellään selluloosanitraattia.

A3-kirjassa aivan teeman aluksi kerrotaan metsäteollisuuden taloudellisesta merkityksestä Suomelle, ja sen lisäksi samalla sivulla on iso luontokuva. Tavallaan tätä voi pitää motivointina aiheeseen. C2-kirjassa mentiin suoraan asiaan, ja ensin kerrottiin selluloosasta. Molemmissa kirjoissa aloitustapa on hyvä.

A3-kirjassa näkökulmana on melko selvästi ympäristönsuojelu sekä ympäristö ja C2-kirjassa esitellään puuta monipuolisena kemikaalilähteenä. A3-kirjan ympäristöteema tulee monessa kohdassa esille. Aivan osuuden aluksi on juuri mainittu kuva suomalaisesta

metsästä, ja taustalla näkyy järvi. Tämä muistuttaa luonnon puhtaudesta ja luonnon huomioonottamisesta. Myös klooripäästöjen vähentämisestä kerrotaan laajasti. Tehtävissä on myös nähtävissä kytkeytyminen ympäristöasioihin. A3-kirjan ympäristöteema on siinä mielessä ongelmallinen, että sillä alueella on tapahtunut ja tapahtuu toivottavasti jatkossakin kehitystä, joten oppikirjojen tieto vanhenee. Hyvä ratkaisu tähän on aihetta käsittelevän Internet-sivun osoitteen lisääminen kappaleen loppuun. Sieltä voisi niin opettaja kuin oppilaskin päivittää tietoa. Tässä tapauksessa sellainen voisi olla esimerkiksi tämä verkko-oppimateriaali.

C2-kirjassa puusta saatavista kemikaaleista kerrotaan laajasti eikä vain mainintatasolla. C2-kirjan esitystä voisi parantaa siten, että erilaisten aineiden, esim. terpeenien, rakennekaavoja voisi olla mukana. Nykyisellään terpeenien rakennekaavakuvat eivät kuitenkaan mahdu sille sivulle, missä tärpätistä ja sen aineosista kerrotaan.

A3-kirjan kuvista suuri osa on puun, sellun tai paperin siirtymistä jonnekin, eivätkä ne ole ymmärtämisen kannalta kovin oleellisia. Toisaalta ne keventävät lukemista, koska niitä on paljon. Kuvia on seitsemän kappaletta viidellä sivulla ja kaavioita tai taulukoita kaksi kappaletta. C2-kirjassa kuvia on vähemmän, neljällä sivulla on kolme värillistä kuvaa ja yksi taustaväritään beigenvärinen kuva, jossa on selluloosamolekyyliketjuja. A2-kirjassa kaikki kolme kuvaa liittyvät asiaan ja ne ovat kivannäköisiä. Asia tosin on kahdessa kuvassa tärkkelys, ja vain lisätietona olevan ksylitolin yhteydessä oleva kuva liittyy tähän asiaan, eli puusta saataviin kemikaaleihin. Kirjassa A2 on siis esitelty polysakkaridit yhdessä, ja se selittää tärkkelykseen liittyvät kuvat.

Oppikirjojen esitykset ovat suppeita puu- ja paperikemian osalta. Erityisesti sulfaattisellunkeitto on aihe, joka pitäisi selittää paremmin. Hyviä puolia oppikirjoissa (A3 ja C2) ovat aloitus- ja lähestymistapa. Oppikirjoissa ei ollut puu- ja paperikemian asiavirheitä.

6.2 Puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaali

6.2.1 Verkko-oppimateriaalin tavoitteet

Verkko-oppimateriaalin tavoitteiksi asetettiin tarveanalyysin pohjalta taulukossa 6.14 esitetyt tavoiteryhmät 2 ja 3. Pää tavoitteena verkko-oppimateriaalin suunnittelussa ja valmistamisessa on se, että oppimateriaali on mielekäs. Siihen voi vastata esimerkiksi Jonassenin (Nevgi ja Tirri, 2001) mielekkään oppimisen kriteerien mukaan. Kriteerejä ovat aktiivisuus, konstruktivisuus, yhteistoiminnallisuus, intentionaalisuus, keskustelumuotoisuus ja vuorovaikutteisuus, kontekstuaalisuus ja reflektiivisyys.

Tarveanalyysistä nousseita tavoitteita verkko-oppimateriaalin tietoainekseksi ovat ympäristönäkökulma ja sulfaattimenetelmän painottaminen, mitä oppikirjoissa ei esitetty syventävästi. Oppimateriaalin tehtävien tavoitteena on vaativuus ja kytkeytyminen ympäristöasioihin. Tarveanalyysin mukaan sopivat aihealueet tehtäville ovat tavoitteessa numero 3.1 esitetyt aiheet. Lisäksi verkko-oppimateriaalissa pyritään käyttämään hyviä kuvia. Hyviin kuviin liittyy myös se, että oppimateriaalissa pyritään esittämään rakennekaavoja.

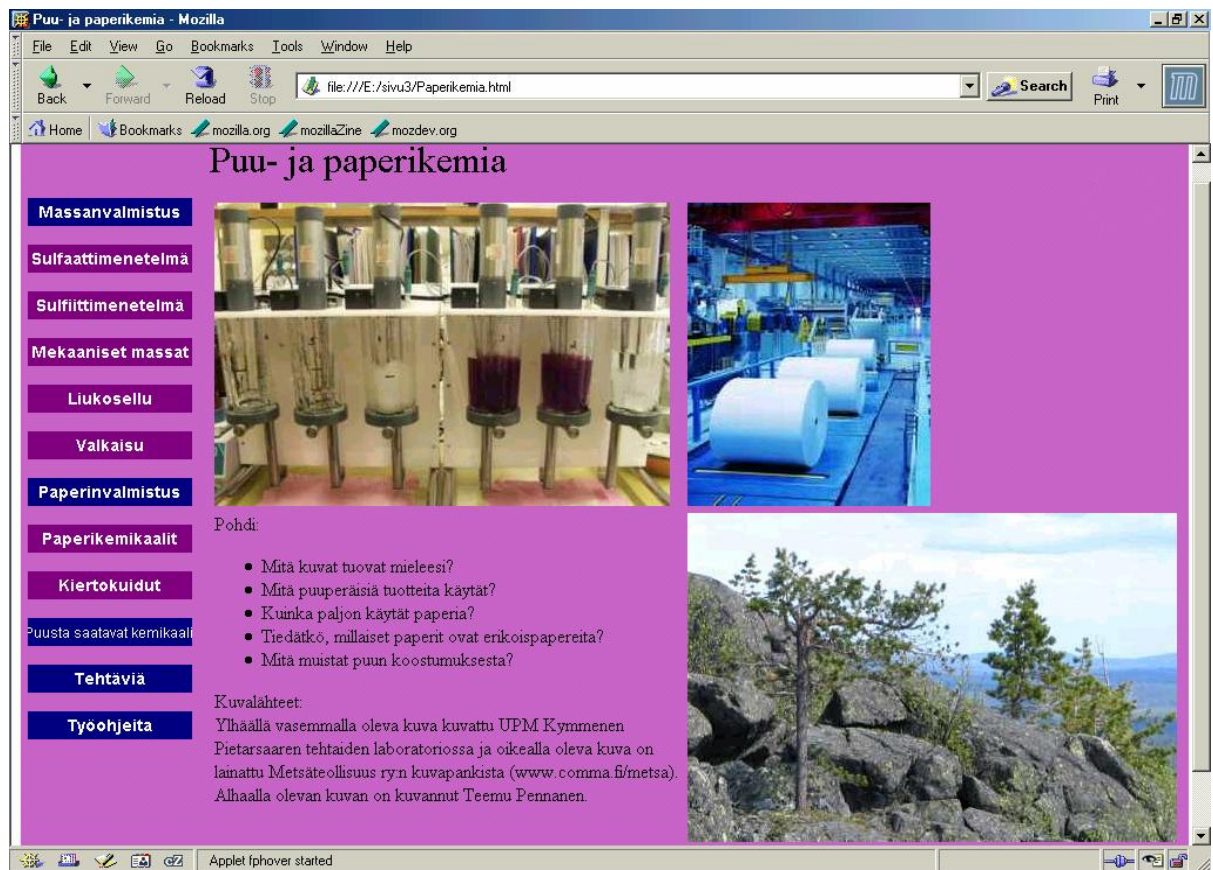
Taulukko 6.14. Tavoitteet verkko-oppimateriaalille.

Verkko-oppimateriaalin tavoitteet
1. Mielekäs oppimateriaali.
2. Verkko-oppimateriaalin tietoainekseen liittyvät tavoitteet
2.1 Esitellään sulfaattimenetelmä laajasti ja syventävästi.
2.2 Tuodaan esille ympäristönäkökulma.
3. Verkko-oppimateriaalin tehtäviin liittyvät tavoitteet
3.1 Tehtäviä erityisesti sulfaattimenetelmästä, valkaisusta ja puusta saatavista kemikaaleista.
3.2 Tehtävistä pyritään tekemään vaativia.
3.3 Verkko-oppimateriaalissa on tehtäviä, joissa on ympäristönäkökulma.
4. Verkko-oppimateriaalissa käytetään hyviä kuvia.

6.2.2 Verkko-oppimateriaalin toteutus

Verkko-oppimateriaalin sisältö on jaettu kolmeen osioon. Nämä ovat Massanvalmistus, Paperinvalmistus ja Puusta saatavat kemikaalit. Nämä aihealueet sekä Tehtäviä- ja Työohjeita-osiot ovat vasemmalla olevassa valikossa. Massanvalmistus-osiossa on runsaasti ala-aiheita, neljän erilaisen massanvalmistustavan esittelyt ja valkaisu sekä viskoosin esittely. Paperinvalmistus-osioon kuuluu myös kaksi ala-aihetta, paperikemikaalit ja kiertokuidut. Puusta saatavat kemikaalit –osiossa on kokeiltu vain yhden sivun ratkaisua. Kun verkko-oppimateriaalin sisältöä vertaa puu- ja paperikemian teorialukuun (2.), huomaa, että teorialuvusta on rajattu alaluku 2.1 pois sekä vaikeimmat asiat, kuten selluliemissä tapahtuvat reaktiot.

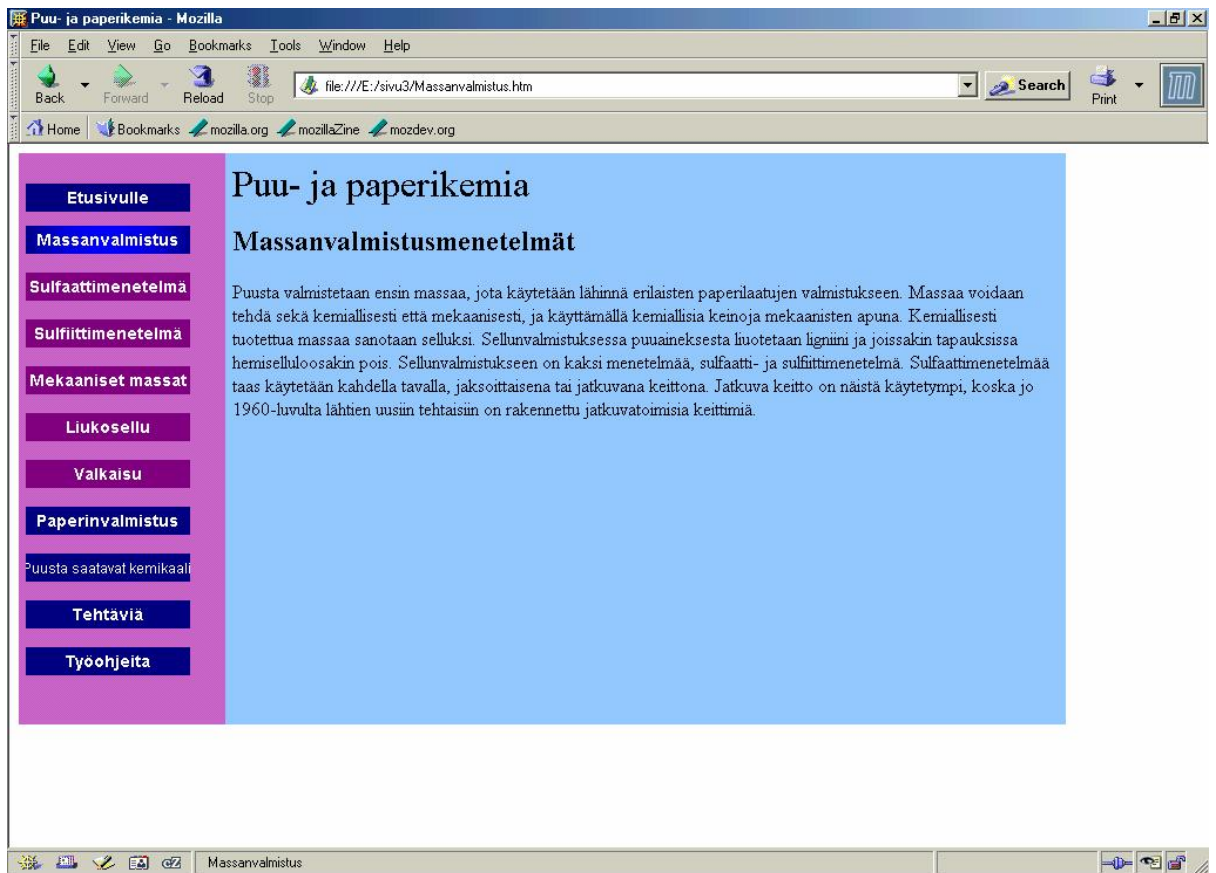
Kuvassa 6.1 on oppimateriaalin etusivu. Kemian oppitunnilla voidaan esimerkiksi tunnin alussa keskustella sivulla olevien kysymysten johdantelemana. Niillä voi myös motivoida oppilaat ottamaan selvää esimerkiksi, onko valokuvauspaperi tavallista paperia ja miten sitä tehdään. Toisena kysymyksenä oleva ”Mitä puuperäisiä tuotteita käytät?” -kysymys tarkentuu Puusta saatavat kemikaalit –kappaleen myötä. Tässä kohtaa opettaja tai opiskelijat voivat itse keksiä lisää kysymyksiä, joiden vastaukset opiskelijat selvittävät oppimateriaalin avulla.



Kuva 6.1. Oppimateriaalin etusivu.

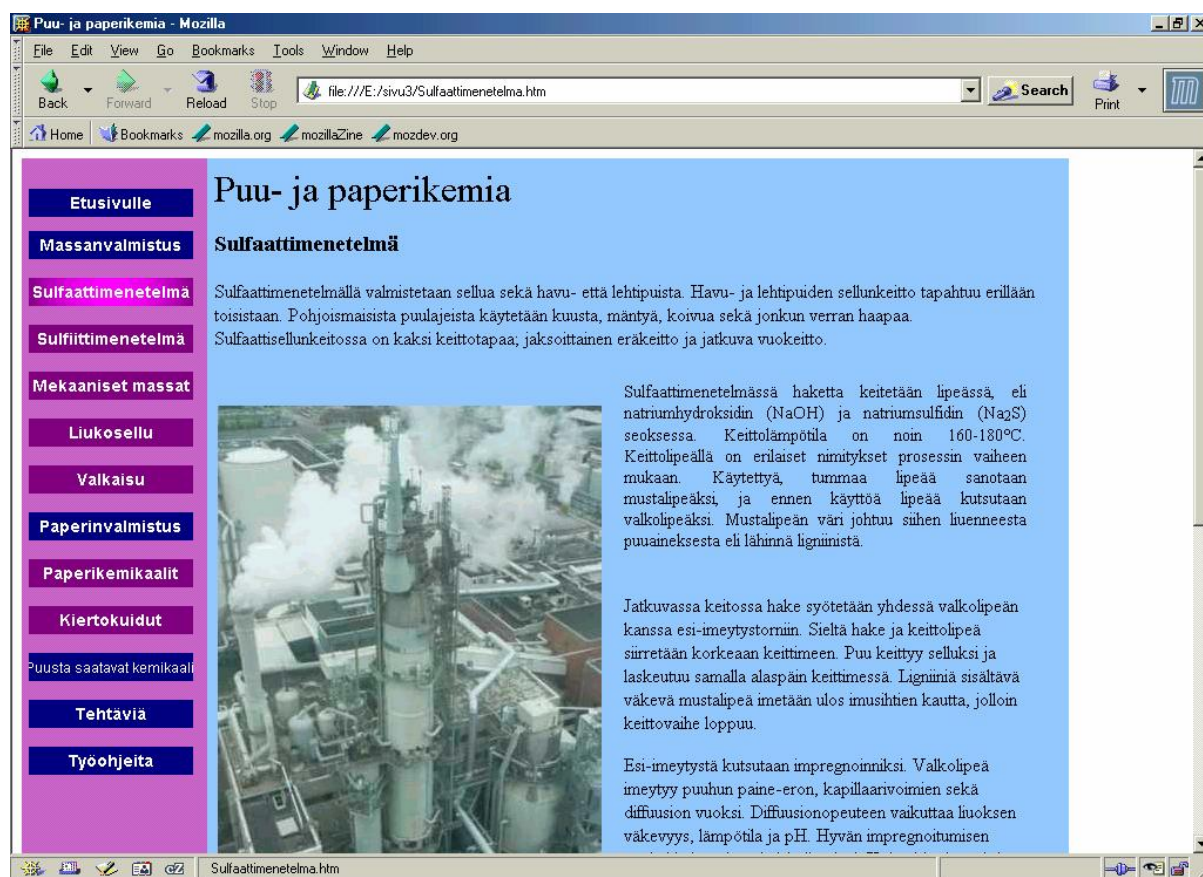
Kysymysten vuoksi siinä toteutuvat Jonassenin mielekkään oppimisen kriteereistä edellä mainitun keskustelumuotoisuuden lisäksi kontekstuaalisuus, intentionaalisuus ja reflektiivisyys (kts. alaluvusta 4.2 lisää). Kontekstuaalinen lähestymistapa näkyy selkeästi kontekstien kautta. Konteksteja ovat paperi ja puuperäiset tuotteet, ja kysymysten kautta niille tulee kiinteämpi yhteys opiskelijan omaan elämään ja samalla tulee intentionaalisuus esille. Opiskeluun tulee intentionaalisuutta myös opiskelijoiden mahdollisten omien kysymysten kautta. Reflektiivisyys näkyy esimerkiksi siten, että opiskelija miettii, mitä tietää ennestään ja mitä ei. Keskustelumuotoisuus toteutuu, kun oppitunti aloitetaan keskustelemalla kysymysten johdattamana.

Kuvassa 6.2 on kuva Massanvalmistusmenetelmät-sivusta. Tekstissä on jaoteltu erilaisia massanvalmistustapoja. Ensin ne on jaoteltu kemiallisiin ja mekaanisiin menetelmiin ja sitten kemiallinen massa edelleen sulfaatti- ja sulfiittimenetelmään. Ja lopuksi sulfaattimenetelmä on jaoteltu jaksoittaiseen ja jatkuvaan keittotapaan. Tällä sivulla kerrotaan hyvin yleisesti massanvalmistusmenetelmistä. Vasemmalla olevassa valikossa on näkyvissä eri menetelmät.



Kuva 6.2 Massanvalmistusmenetelmät -sivu.

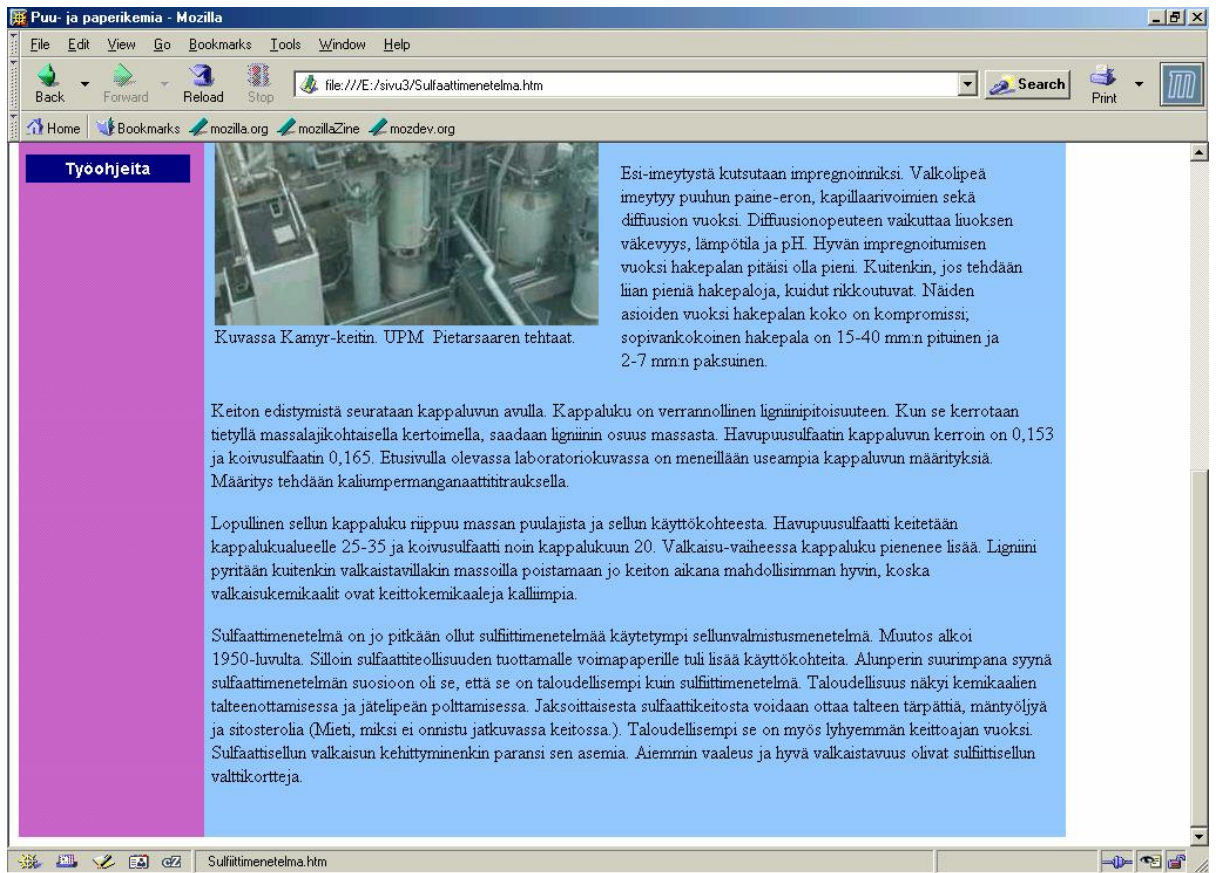
Kuvissa 6.3.a ja 6.3.b käsitellään sulfaattimenetelmää. Ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan mistä puista keitetään sulfaattisellua, ja jaottelu jaksoittaiseen ja jatkuvaan keittoon esitellään. Niille annetaan myös nimet eräkeitto ja vuokeitto. Toisessa kappaleessa selitetään jo keitto-olosuhteita ja lisäksi kerrotaan erilaisista lipeäliemeen liittyvistä nimityksistä, kuten mustalipeä.



Kuva 6.3.a. Sulfaattimenetelmä-sivun yläosa.

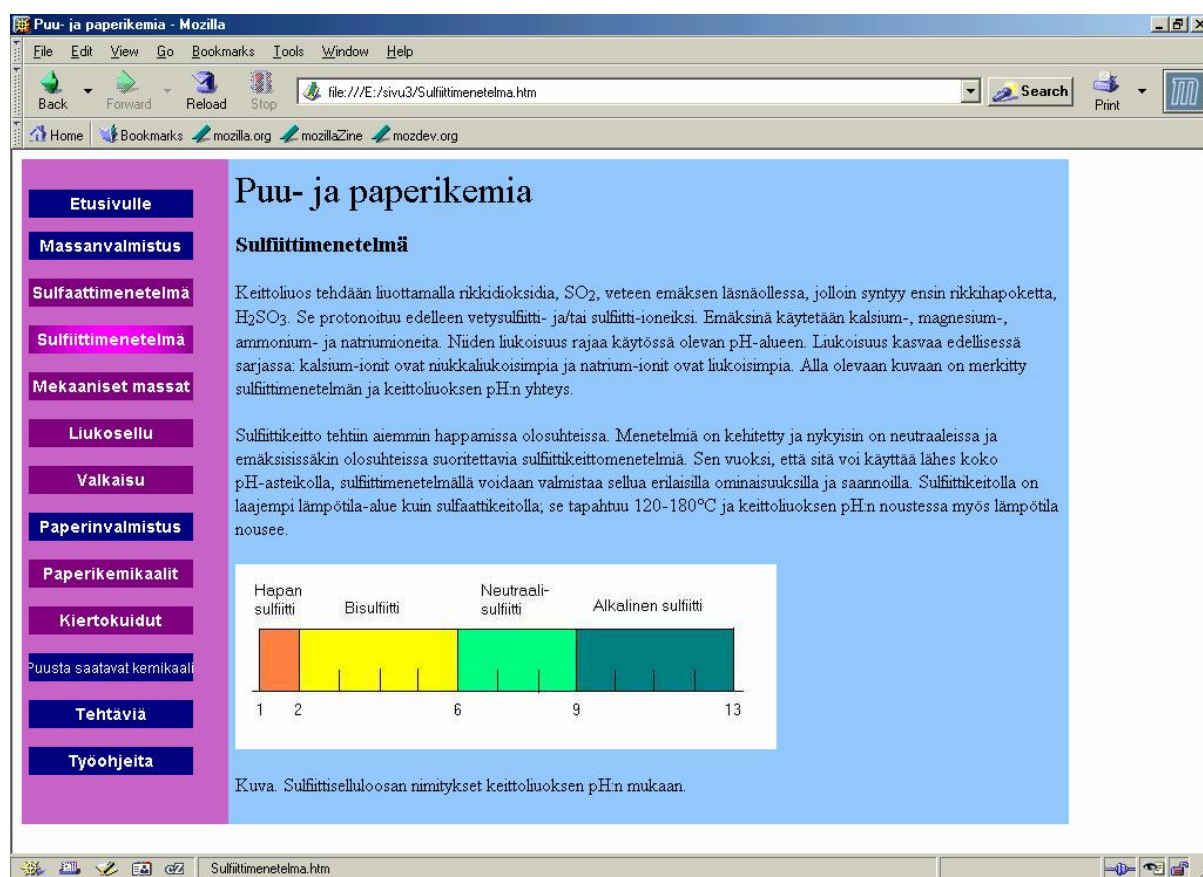
Seuraavassa, kolmannessa kappaleessa kerrotaan miten jatkuva keitto tapahtuu. Tässä mainitaan jo esi-imeytys, josta kerrotaan tarkemmin seuraavassa kappaleessa. Siinä kerrotaan, että esi-imeytys on tärkeä vaihe. Siinä valkolipeä imeytyy puuhakkeeseen. Tässä kerrotaan tavoista varmistaa se, että lipeä imeytyy hyvin. Lipeän imeytyminen perustuu paine-eroon, kapillaarivoimiin ja diffuusion, jotka ovat kaikki kemian käsitteitä. Tällä tavalla lukio-opiskelija saa viimeisillä kursseillaan muistutuksen tämän aiemmin opiskellun asian olemassaolosta. Edellä mainittuun diffuusion kerrotaan vaikuttavan liuoksen väkevyys, lämpötila ja pH.

Viidennessä ja kuudennessa kappaleessa kerrotaan kappaluvusta, joka liittyy edelleen jatkuvaan keittotapaan. Viimeisessä kappaleessa tarkastellaan syitä, miksi sulfaattimenetelmää käytetään ja sulfiittimenetelmää ei lähes tulkoon ollenkaan (ks. luvun 2.2 alku).



6.3.b. Kuva Sulfaattimenetelmä-sivun alaosa.

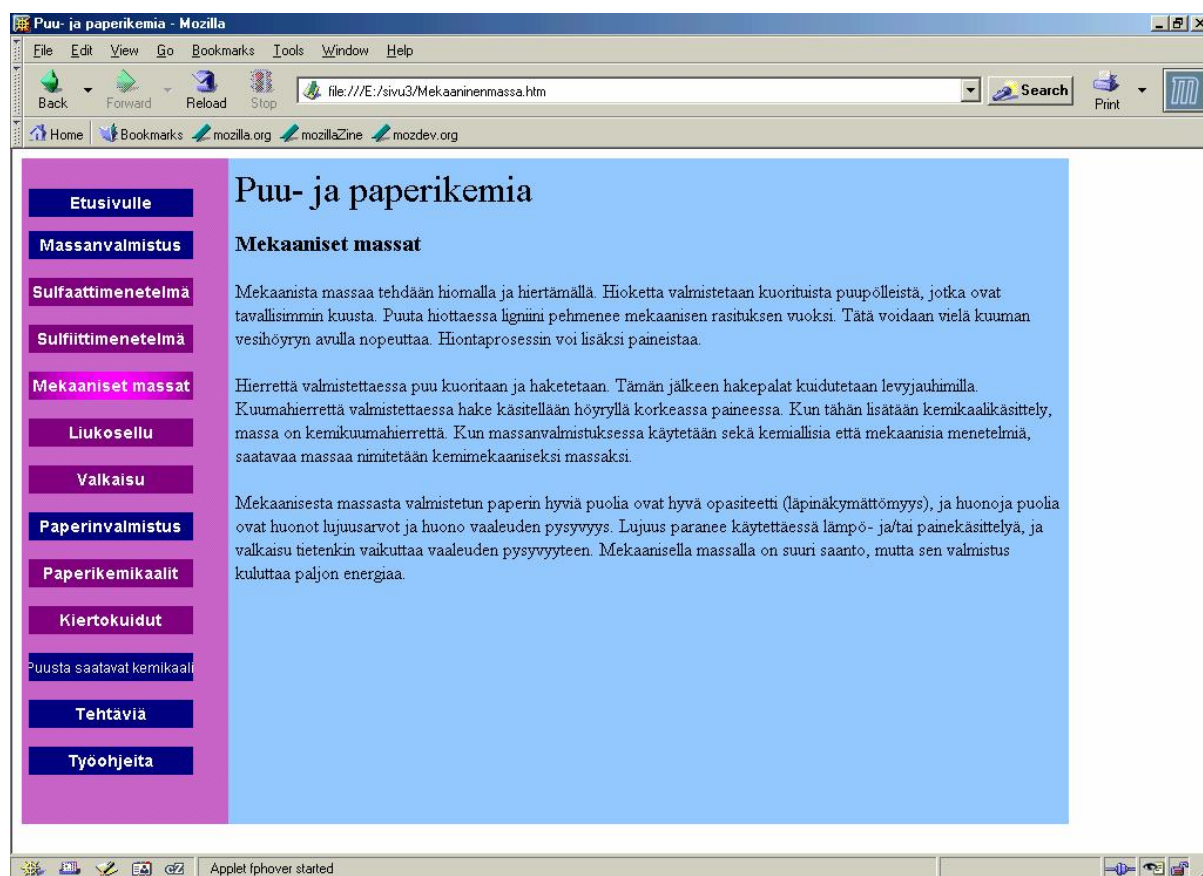
Kuvassa 6.4 esitellään sulfiittimenetelmää. Siinä kerrotaan keittoliemen valmistuksesta. Kemian käsite liukoisuus on keskeinen ilmiö tässä. Toisessa kappaleessa (järjestys pitää vaihtaa) kerrotaan keitto-olosuhteista ja mainitaan niiden vaikuttavan sellun ominaisuuksiin ja saantoon.



Kuva 6.4 Kuva sulfiittimenetelmä-sivusta.

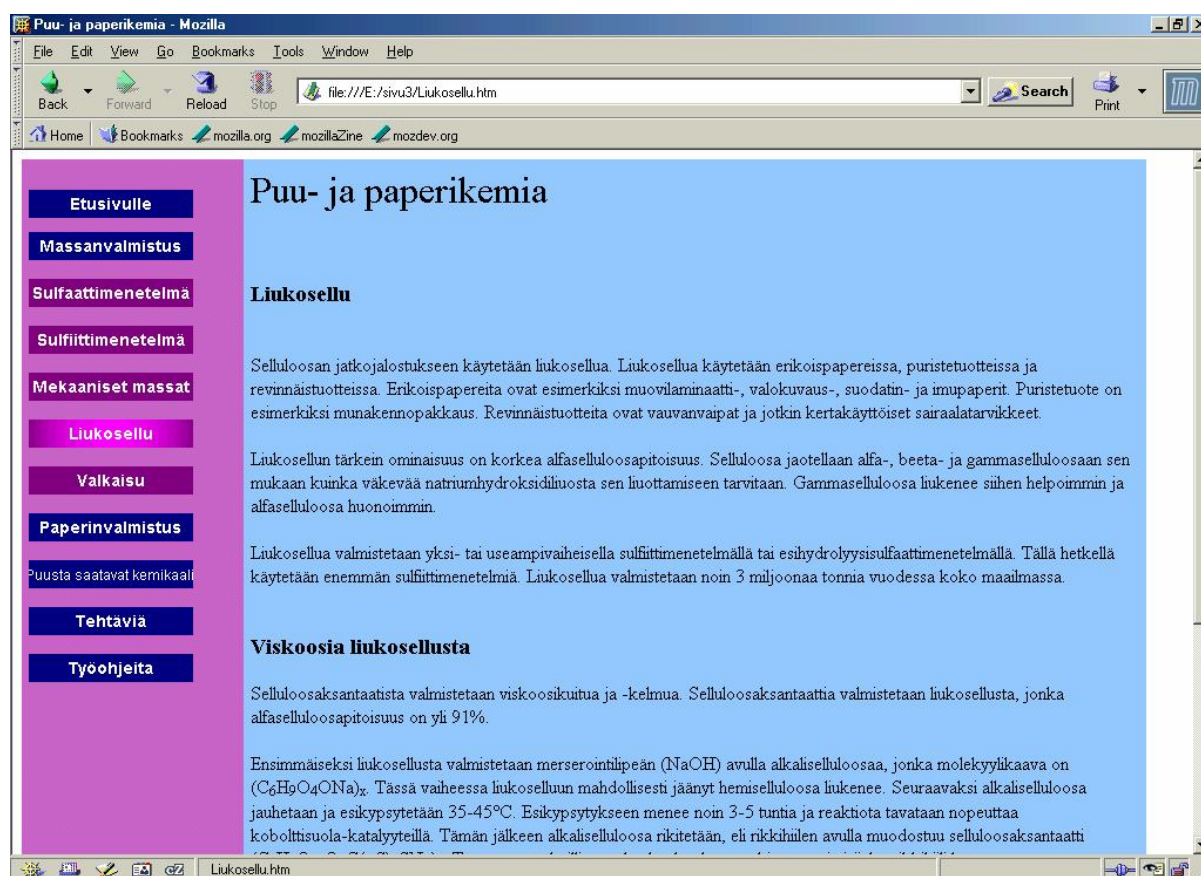
Kuvassa 6.5 on mekaanisia massoja käsittelevä sivu. Oppimateriaalissa kemialliset massat ja muu puukemiaan liittyvä asia on tärkeämmässä roolissa kuin mekaaninen massa. Syynä on se, että tämä on kemian oppimateriaali. Mutta jotta opiskelija saisi oikean kokonaiskuvan metsäteollisuudesta, niin myös mekaanisia massoja käsitellään lyhyesti.

Massanvalmistusmenetelmien pääsivulla jaotellaan kemiallisen massan tyyppejä. mekaanisen massan osalta jaottelu esitetään tässä. Mekaaninen massa jaotellaan käsittelytavan mukaisesti hiokkeeseen ja hierteeseen. Lisäksi kerrotaan millaiset käsittelyt (höyry, kemikaalit) kuhunkin mekaanisen massanvalmistusmenetelmään kuuluvat. Viimeisessä kappaleessa kerrotaan mekaanisen massan hyvistä ja huonoista puolista, ja siitä, miten huonoista puolista pääsisi eroon.

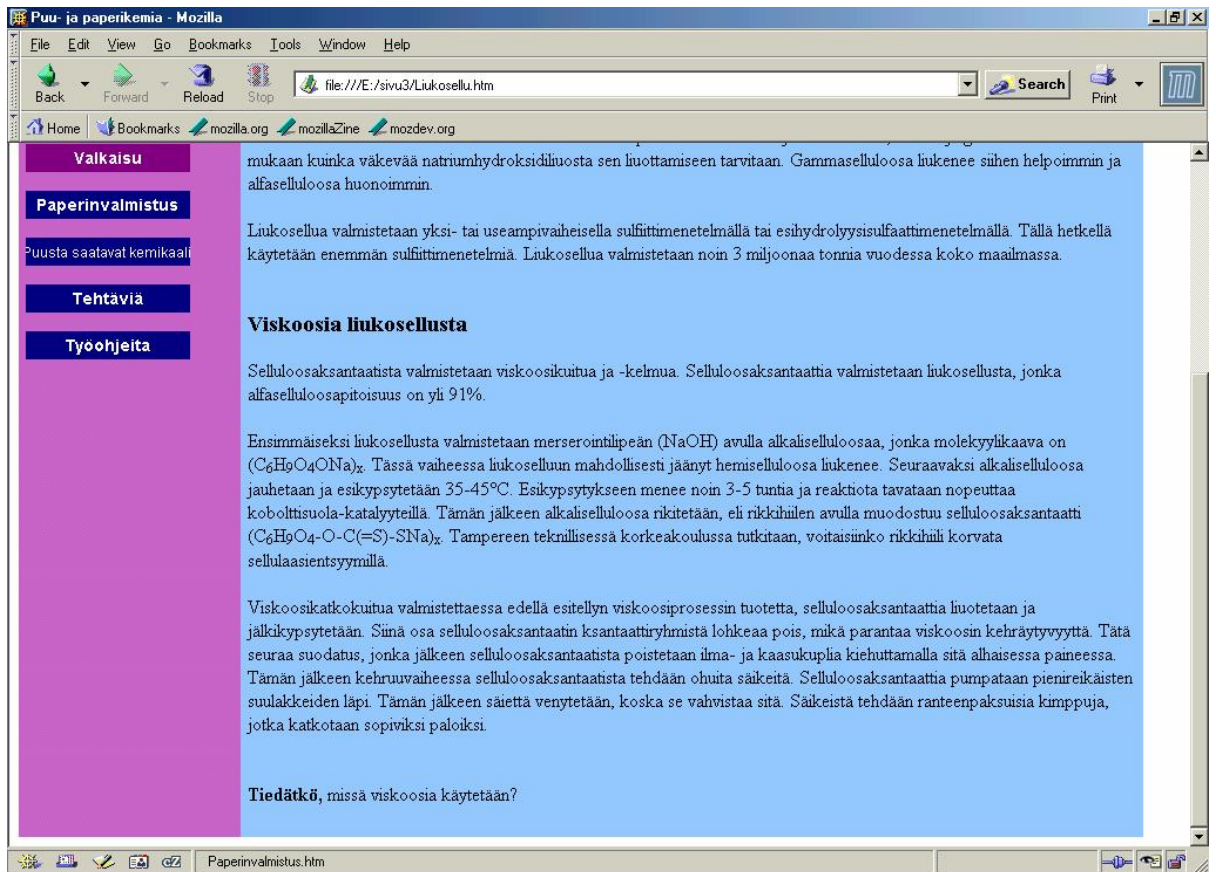


Kuva 6.5. Kuva Mekaaniset massat -sivusta.

Kuvassa 6.6 käsitellään liukosellua. Ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan, että liukosellua käytetään selluloosan jatkojalostukseen. Ja sen jälkeen tuodaan esille, missä tuotteissa tätä on. Tämän jälkeen toisessa kappaleessa kerrotaan mikä on liukosellun tärkein ominaisuus, joka on korkea alfaselluloosapitoisuus. Viskoosia valmistetaan liukosellusta, joten sitä käsitellään tässä yhteydessä. Ensimmäisessä viskoosia käsittelevässä kappaleessa kerrotaan, että viskoosia saadaan selluloosaksantaatista, joka taas saadaan liukosellusta. Toisessa kappaleessa kerrotaan vaiheittain, miten liukosellusta saadaan selluloosaksantaattia. Kolmannessa kappaleessa edetään vaihe vaiheelta selluloosaksantaatista viskoosikuituun. Sitä kannattaa käydä kynä kädessä läpi, eli tekee itselleen esimerkiksi kaavion vaiheista. Tietoaineksen jälkeen kysytään, tietääkö opiskelija missä viskoosia käytetään. Viskoosin käyttö vaatteissa tekokuituna on ehkä jollakin opiskelijalla tiedossa.

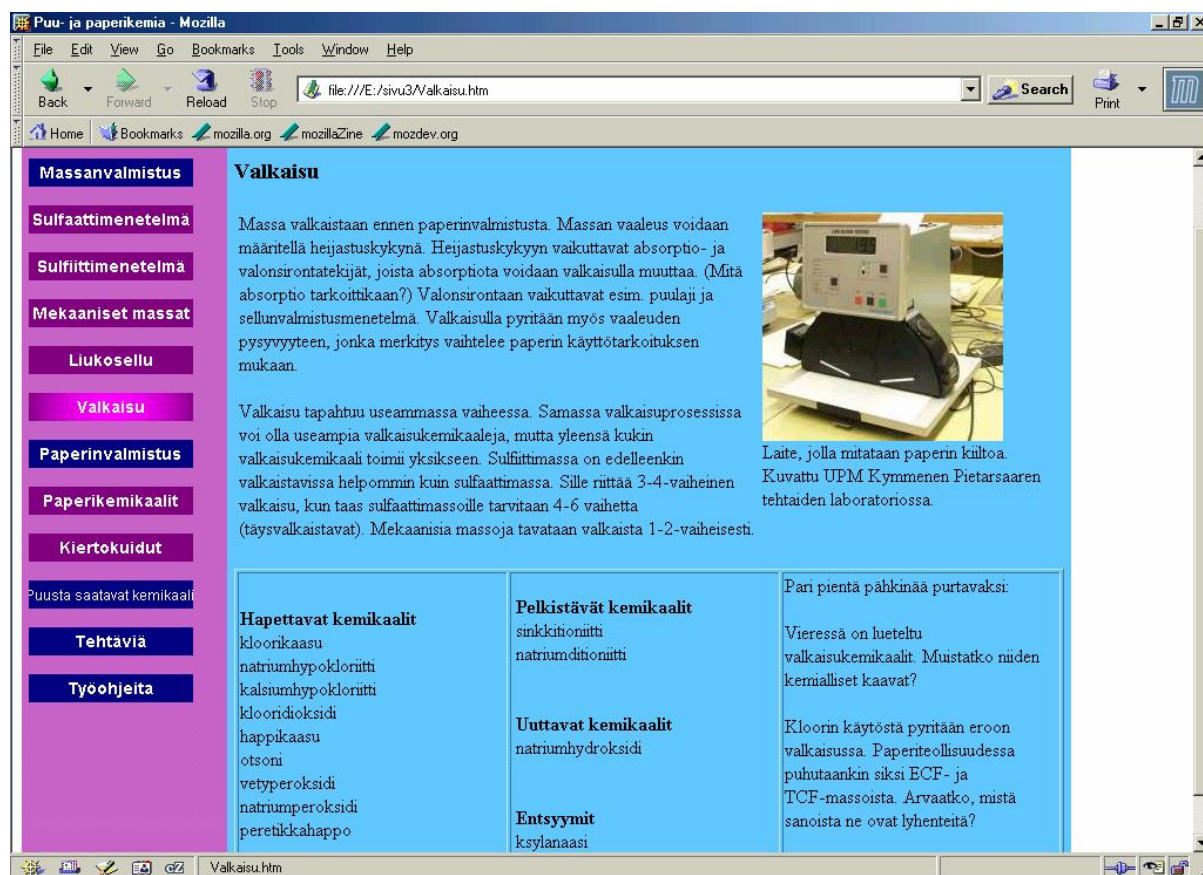


Kuva 6.6.a. Kuva Liukosellu-sivusta, yläosa.



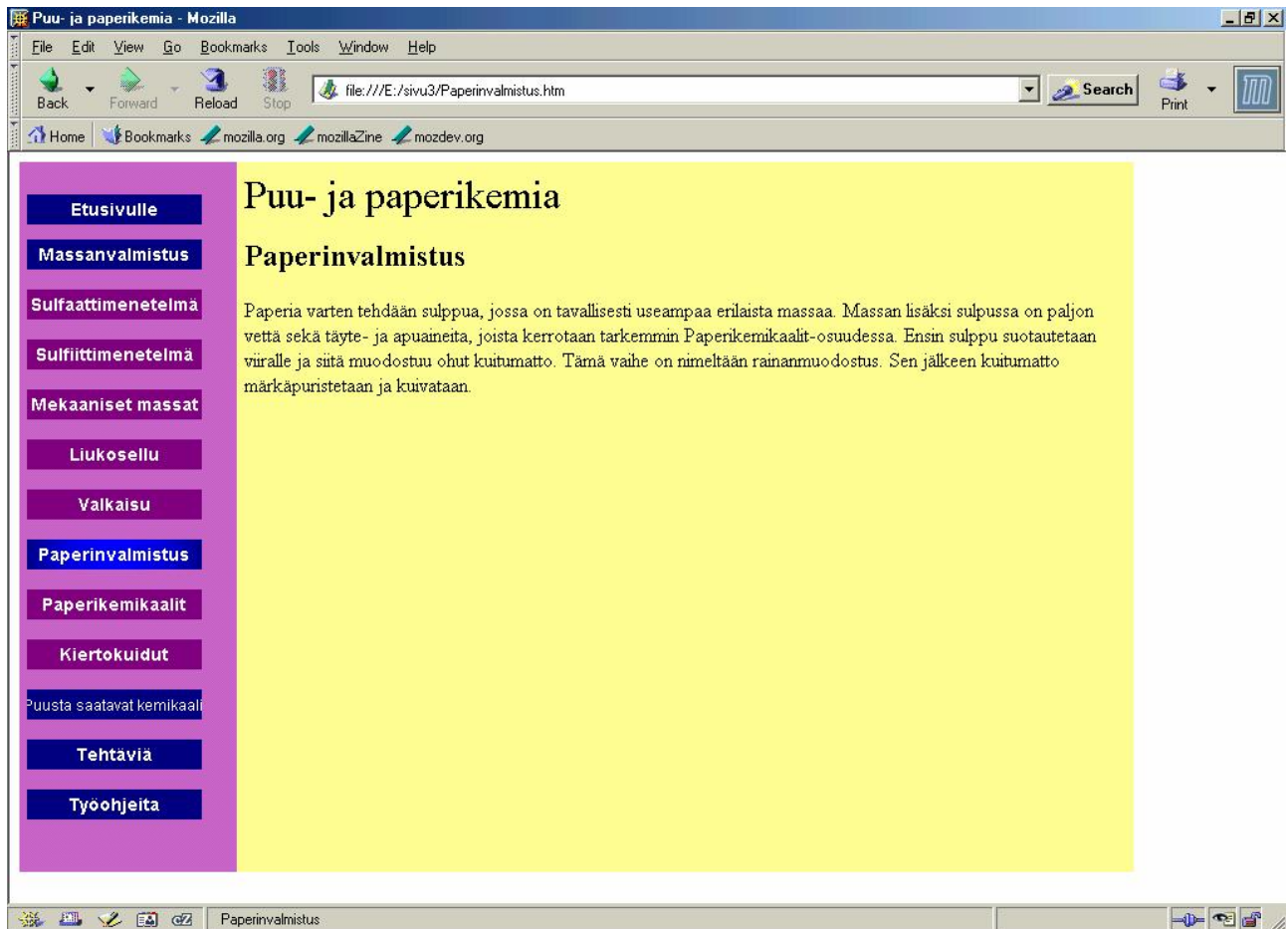
Kuva 6.6.b.

Kuvassa 6.7 käsitellään valkaisu. Ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan siitä, miten massan vaaleus määritetään. Toisessa kappaleessa kerrotaan siitä, kuinka helposti erilaiset massatyypit on valkaistavissa. Sivun oikeassa reunassa on kuva laitteesta, jolla mitataan paperin kiiltoa. Sivun alaosassa on kolme laatikkoa rinnakkain. Kahdessa ensimmäisessä laatikossa on luetteloja erilaisista valkaisukemikaaleista, ja kolmannessa laatikossa on opiskelijoille pari pientä pähkinää ratkaistavaksi.



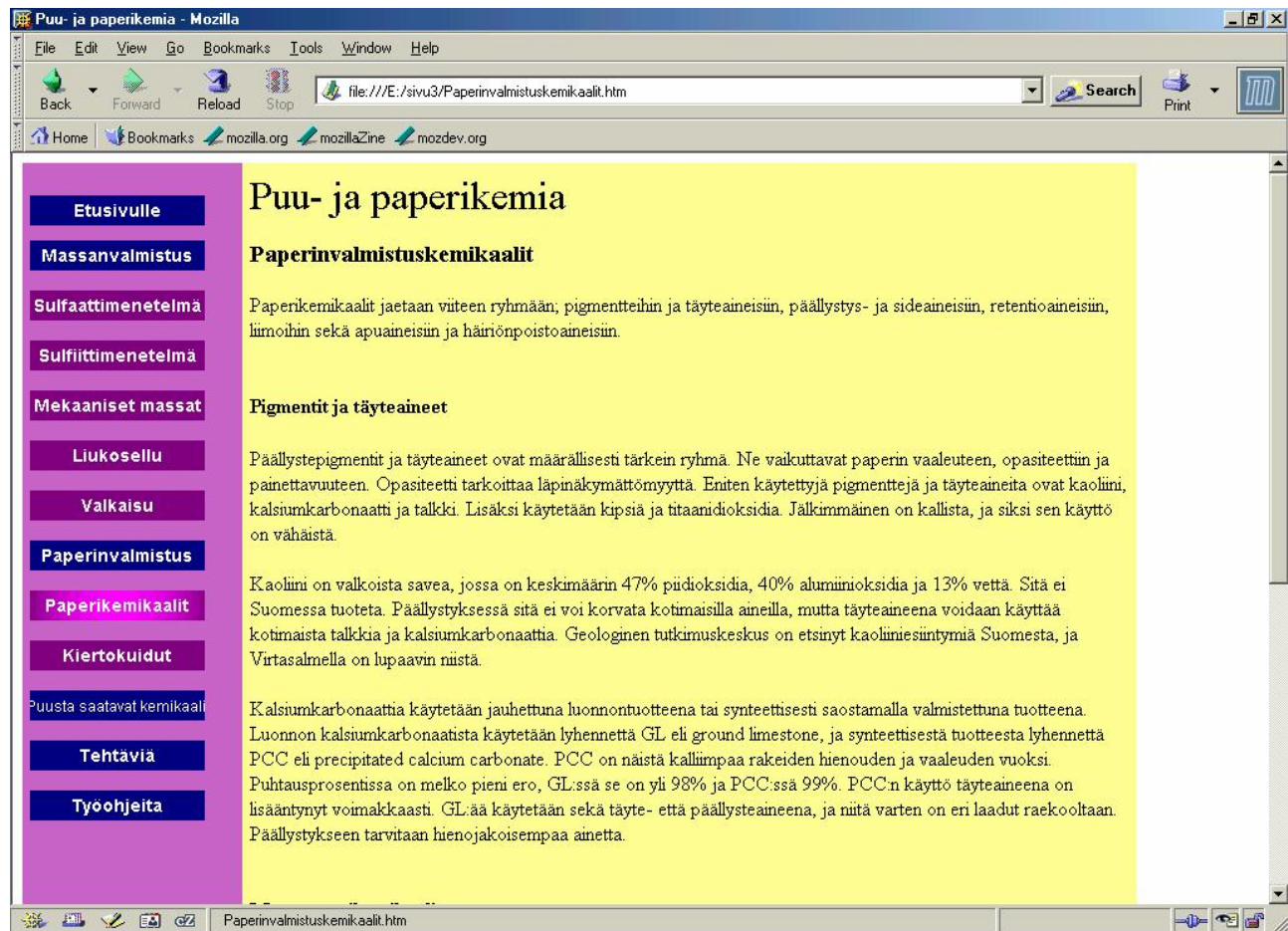
Kuva 6.7 Kuva Valkaisu-sivusta.

Kuvassa 6.8 esitellään paperinvalmistusta. Tässä kerrotaan lyhyesti, miten paperia valmistetaan. Tekstissä viitataan täyte- ja apuaineilla paperikemikaali-alasivuun. Tälle sivulle lisätään ehkä myöhemmin kuva paperikoneesta. Mukaan tulee myös selvitys siitä, mitä mikäkin osa tekee.



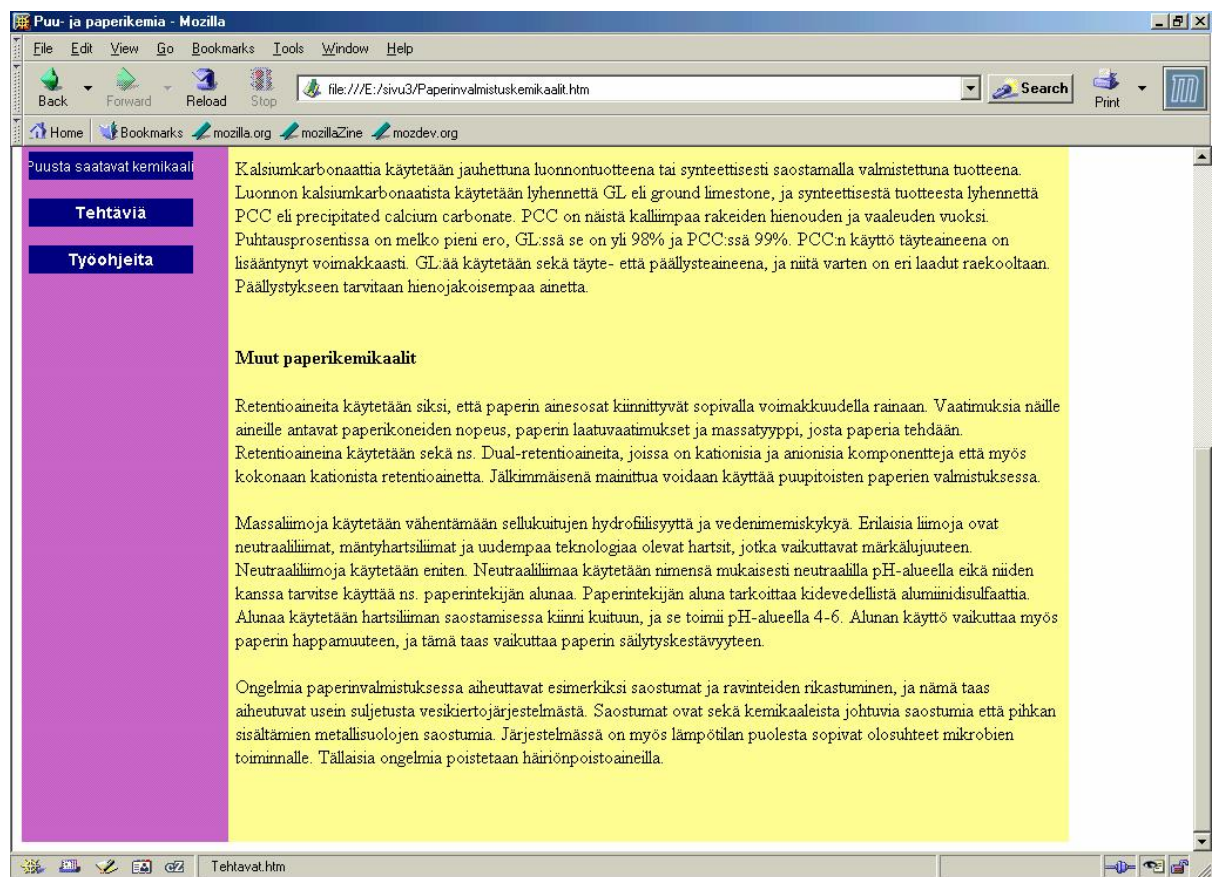
Kuva 6.8. Kuva Paperinvalmistus-sivusta.

Kuvissa 6.9.a ja 6.9.b käsitellään paperinvalmistuskemikaaleja. Ensimmäinen osuus tällä sivulla jaottelee paperinvalmistuskemikaalit erilaisiin ryhmiin. Sen jälkeen alkaa seuraava osuus, jonka otsikko on "Pigmentit ja täyteaineet".



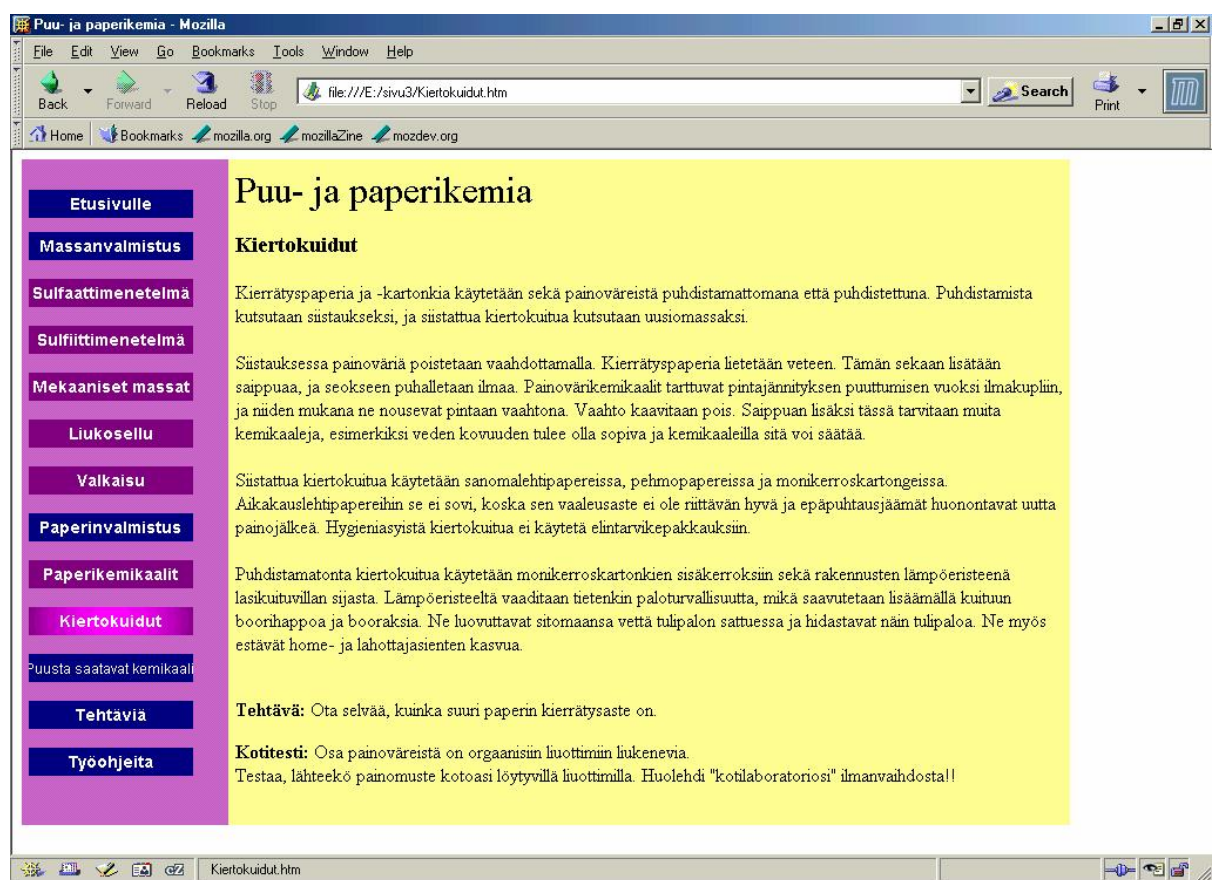
Kuva 6.9.a Kuva Paperikemikaalit-sivusta, yläosa.

Toinen osuus tällä sivulla on "Muut paperikemikaalit" -osuu. Tämän ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan retentioaineista ja toisessa kappaleessa massaliimoista. Kolmannessa ja viimeisessä kappaleessa selitetään miksi käytetään häiriöpoistoaineita.



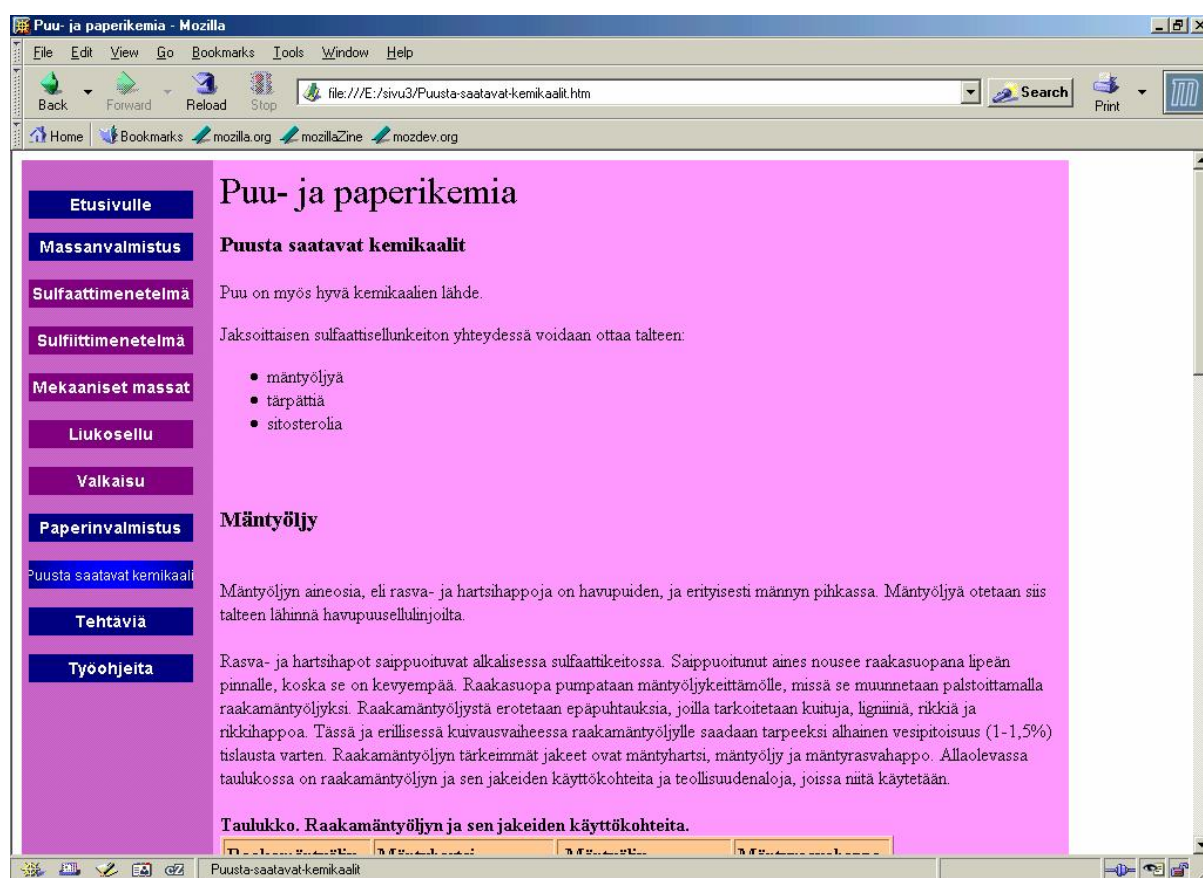
Kuva 6.9.b Kuva Paperikemikaalit-sivusta, alaosa.

Kuvassa 6.10 esitellään kiertokuituja. Ensimmäisessä kappaleessa selvitetään, miten kutsutaan erilaisia kiertokuituja. Sen luettuaan opiskelija tietää, että siistaus on kiertokuidun puhdistamista. Seuraavassa kappaleessa selitetään tarkemmin, miten siistaus tapahtuu. Kemian käsite pintajännitys tulee esille tässä kappaleessa. Kolmannessa kappaleessa kerrotaan, mihin siistattua kiertokuitua voi käyttää ja neljännessä ja viimeisessä kappaleessa kerrotaan, mihin siistaamatonta kiertokuitua käytetään. Sivulla on alimpana tehtävä ja kotitesti. Tehtävä liittyy selkeästi juuri tähän aiheeseen ja sen tehtävän anto on aika lyhyt, joten se sijoitettiin tähän. Kotitestissä opiskelija kokeilee kotona esimerkiksi kynsilakanpoistoaineella (asetoni), lähtekö painoväri paperista.



Kuva 6.10. Kuva Kiertokuidut-sivusta.

Kuvissa 6.11.a, 6.11.b, 6.11.c ja 6.11.d käsitellään puusta saatavia kemikaaleja. Sivun alussa on listaus tässä esiteltävistä kemikaaleista. Sen jälkeen alkaa mäntyöljyä käsittelevä osuus. Ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan, mihin yhdisteluokkaan mäntyöljyn aineosat kuuluvat. Tässä myös todetaan, että havupuista saadaan lehtipuita paremmin mäntyöljyä, ja että se johtuu pihkassa olevista eroista. Toisessa kappaleessa kerrotaan, miten mäntyöljy erotetaan sellunkeittoliemestä ja millaisiin jatkokäsittelyihin se joutuu ennen tislautusta. Tämän jälkeen kerrotaan tärkeimmät jakeet, ja viitataan seuraavaksi esitettävään taulukkoon.



Kuva 6.11.a. Kuva Puusta saatavat kemikaalit –sivusta, ylin osa.

Taulukossa on raakamäntyöljyn ja sen tärkeimpien jakeiden käyttökohteita ja käyttäjiä (eli teollisuudenaloja). Taulukon jälkeen on vielä yksi kappale (kts. kuva 6.11.b), jossa kerrotaan mäntyöljyn saantoon ja laatuun vaikuttavista asioista.

Paperinvalmistus

Puusta saatavat kemikaalit

Tehtäviä

Työohjeita

Mäntyöljy

Mäntyöljyn aineosia, eli rasva- ja hartsihappoja on havupuiden, ja erityisesti männyn pihkassa. Mäntyöljyä otetaan suoraan talteen lähinnä havupuusellulinjoilta.

Rasva- ja hartsihapot saippuoihuvat alkalisessa sulfaattikeitossa. Saippuoinut aines nousee raakasuopana lipeän pinnalle, koska se on kevyempää. Raakasuopa pumpataan mäntyöljykeittämölle, missä se muunnetaan palstoittamalla raakamäntyöljyksi. Raakamäntyöljystä erotetaan epäpuhtauksia, joilla tarkoitetaan kuituja, ligniiniä, rikkiä ja rikkihappoa. Tässä ja erillisessä kuivausvaiheessa raakamäntyöljylle saadaan tarpeeksi alhainen vesipitoisuus (1-1,5%) tislauksen varten. Raakamäntyöljyn tärkeimmät jakeet ovat mäntyharts, mäntyöljy ja mäntyrasvahappo. Allaolevassa taulukossa on raakamäntyöljyn ja sen jakeiden käyttökohteita ja teollisuudenaloja, joissa niitä käytetään.

Taulukko. Raakamäntyöljyn ja sen jakeiden käyttökohteita.

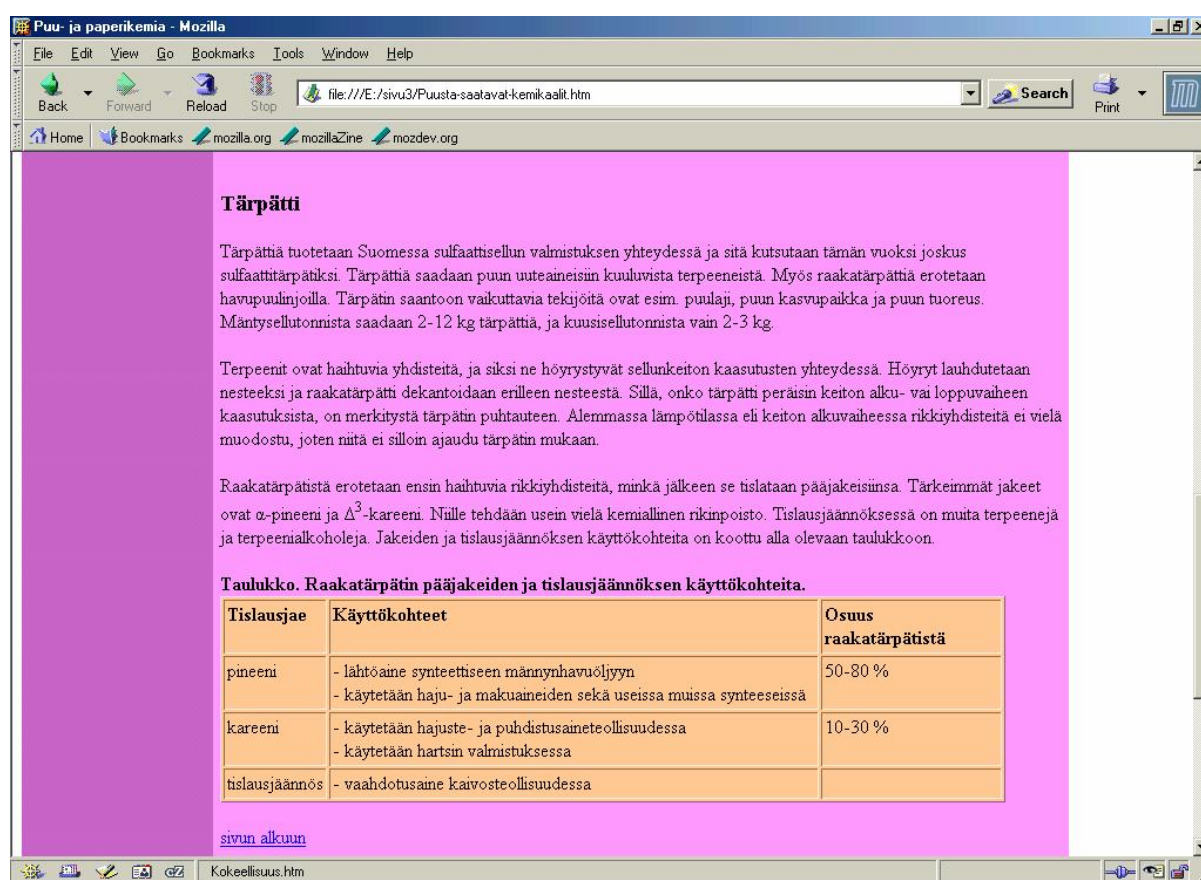
Raakamäntyöljy	Mäntyharts	Mäntyöljy	Mäntyrasvahappo
bitumiemulsiot	hartsi	mäntysaippua	maaliteollisuus
kasvinsuojeluaineet	liima- ja painoväriteollisuus	maali- ja liimateollisuus	
pöraöljyt	emulgaattori SE-kumin valmistuksessa		

Pihkan määrä ja laatu vaikuttavat tietenkin mäntyöljyn saantoon ja laatuun. Pihkaa on enemmän Pohjois-Suomen kuin Etelä-Suomen puissa. Tämä johtuu siitä, että Pohjois-Suomen puissa on sydänpuuta kuin pintapuuta, ja sydänpuusta saadaan paremmin uutettua pihkaa. Mäntyöljyn laatu määräytyy ns. happoluvun mukaan. Se on yhden mäntyöljygramman sisältämien happojen neutraloimiseen kuluneen emäksen (kaliumhydroksidi) massa milligrammoissa.

[sivun alkuun](#)

Kuva 6.11.b Kuva Puusta saatavat kemikaalit –sivusta. Tämä on myös sivun yläosaa.

Kuvassa 6.11.c käsitellään tärpättiä. Ensimmäisessä kappaleessa on yleistä tietoa, eli mitä tärpätti on, mitkä asiat vaikuttavat saantoon ja kuinka suuri saanto yleensä on. Toisessa kappaleessa kerrotaan, miten tärpätti saadaan erilleen sellunkeittoliemestä ja että eristyskohta vaikuttaa tärpätin puhtauteen. Kolmannessa kappaleessa kerrotaan kaksi asiaa, eli 1) mitkä ovat tärpätin pääjakeet ja 2) miten raakatärpättiä ja sen jakeita puhdistetaan. Lopuksi siinä viitataan viimeisenä tällä sivulla olevaan taulukkoon, jossa kerrotaan raakatärpätin jakeiden osuus raakatärpätistä ja jakeiden sekä tislusjäännöksen käyttökohteita.



Tärpätti

Tärpättiä tuotetaan Suomessa sulfaattisellun valmistuksen yhteydessä ja sitä kutsutaan tämän vuoksi joskus sulfaattitärpäksi. Tärpättiä saadaan puun uuteaineisiin kuuluvista terpeeneistä. Myös raakatärpättiä erotetaan havupuulinjoilla. Tärpätin saantoon vaikuttavia tekijöitä ovat esim. puulaji, puun kasvupaikka ja puun tuoreus. Mäntysellutonnista saadaan 2-12 kg tärpättiä, ja kuusisellutonnista vain 2-3 kg.

Terpeenit ovat haihtuvia yhdisteitä, ja siksi ne höyrystyvät sellunkeiton kaasutusten yhteydessä. Höyryt lauhdutetaan nesteeksi ja raakatärpätti dekantoidaan erilleen nesteestä. Sillä, onko tärpätti peräisin keiton alku- vai loppuvaiheen kaasutuksista, on merkitystä tärpätin puhtauteen. Alemmassa lämpötilassa eli keiton alkuvaiheessa rikkiyhdisteitä ei vielä muodostu, joten niitä ei silloin ajaudu tärpätin mukaan.

Raakatärpätistä erotetaan ensin haihtuvia rikkiyhdisteitä, minkä jälkeen se tislataan pääjakeisiinsa. Tärkeimmät jakeet ovat α -pineeni ja Δ^3 -kareeni. Nille tehdään usein vielä kemiallinen rikinpoisto. Tislusjäännöksessä on muita terpeenejä ja terpeenialkoholeja. Jakeiden ja tislusjäännöksen käyttökohteita on koottu alla olevaan taulukkoon.

Taulukko. Raakatärpätin pääjakeiden ja tislusjäännöksen käyttökohteita.

Tislusjake	Käyttökohteet	Osuus raakatärpätistä
pineeni	- lähtöaine synteettiseen männynhavuöljyyn - käytetään haj- ja makuaineiden sekä useissa muissa synteeseissä	50-80 %
kareeni	- käytetään hajuste- ja puhdistusaineteollisuudessa - käytetään hartsin valmistuksessa	10-30 %
tislusjäännös	- vaahdotusaine kaivosteollisuudessa	

[sivun alkuun](#)

Kuva 6.11.c. Kuva Puusta saatavat kemikaalit -sivusta. Tämä kuuluu sivun alaosaan

Kuvassa 6.11.d käsitellään sitosterolia. Ensimmäinen kappale koostuu siitä, että kerrotaan mitä sitosteroli on ja miten sitä käytetään. Samalla kerrotaan myös neutraaliaineen käyttötapoja. Neutraaliöljy on se komponentti, josta sitosteroli viimeisessä uuttovaiheessa erkanee. Toisessa kappaleessa kerrotaan, miten sitosteroli uutetaan sekasuovasta ja millaisia jatkokäsittelyjä sille tehdään halutusta tuotteesta riippuen.

Tislausjäte	Käyttökohteet	Osuus raakatäpätistä
pineeni	- lähtöaine syntetttiseen männynhaviöljyyn - käytetään haju- ja makuaineiden sekä useissa muissa synteeseissä	50-80 %
kareeni	- käytetään hajuste- ja puhdistusaineteollisuudessa - käytetään hartsin valmistuksessa	10-30 %
tislausjäännös	- vaahdotusaine kaivosteollisuudessa	

[sivun alkuun](#)

Sitosteroli

Sitosterolit ovat kasvien steroideja. Sellunkeitosta saadaan eristettyä viiden eri steroidin seos. Steroidien nimet ovat β -sitosteroli, kampesteroli, β -sitostanoli, kampestanoli ja α -sitosteroli. Tätä seosta kutsutaan julkaisuissa hämävästi sitosteroliksi. Sitosteroleita käytetään lääke-, elintarvike- ja kosmetiikkateollisuudessa. Sitosterolin yleisin käyttökohte on kolesterolia alentavissa margariineissa. Suomessa sitosterolia tuottaa ainoastaan UPM Oyj:n Kaukaan kemiallinen tehdas. Prosessin ohessa saadaan talteen myös neutraaliöljyä, jota käytetään ruosteenestovalmisteissa, painoväreissä ja vaahdonestoaineissa.

Suomessa on kehitetty neste-neste-uuttoon perustuva menetelmä sitosterolin erottamiseksi sekasuovasta. Sekasuovalla tarkoitetaan mänty- ja koivusuovan seosta. Sitosteroli ja muut neutraaliaineet uuttuvat sekasuovasta heksaanin. Sen jälkeen heksaanifaasia uutetaan metanolilla, ja sitosteroli ja neutraaliöljy erottuvat. Sitosteroli kiteytetään, suodatetaan ja kuivataan. Lääketeollisuudelle valmistettavaa sitosterolia puhdistetaan uudelleenkiteyttämällä. Kolesterolia alentavaa margariinia valmistetaan tyydyttämällä steroliseos eli muuttamalla se puhtaaksi stanoliseokseksi.

[sivun alkuun](#)

Kuva 6.11.d. Kuva Puusta saatavat kemikaalit –sivusta, alin osa.

Kuvissa 6.12.a ja 6.12.b on Tehtäviä-sivu. Taulukossa 6.15 on tehtävän numero ja tehtävänanto lyhennettynä tai kokonaisuudessaan sekä analysointi tehtävän vaatimasta kemiallisesta tiedosta ja tehtävätyypistä. Tehtävistä ainoastaan ensimmäinen on oppimateriaalissa opetetun kontrollointia. Toinen ja kolmas kysymys ovat keskenään samantapaisia, ja molemmissa tutustutaan sivuston ulkopuoliseen tekstiin ja vastataan kysymykseen. Varsinaiset tekstit ovat liitteissä 1 ja 2. Vaihtoehtoinen toteutustapa olisi ollut se, ettei opiskelijalle anneta kysymystä valmiiksi, vaan opiskelija joko tiivistää asian tai keksii itse kysymyksen, johon etsii vastauksen. Tehtävä 3 on hieman tehtävää 2 vaativampi. Viimeisenä on kirjoitelma-tehtävä. Kirjoitelma tehdään regeneroinnin vaiheita esittävän kuvan avulla. Kuvassa 6.17 on regenerointi-kuva suurempana. Kirjoitelmassa tulee esittää monia reaktioyhtälöitä, jotka ovat melko varmasti tuttuja aiemmilta kemian kursseilta.

Puu- ja paperikemia

Tehtäviä

1. Vertaile erilaisista massoista tehtyjen papereiden ominaisuuksia. Tämän voi tehdä kokeellisesti.
2. VTT on kehittänyt tärkkelyspigmenttejä, joiden avulla paperista saadaan täysin kierrätettävää. Lue linkki ja kokoa tärkkelyspigmenttien käytön etuja ja haittoja.
<http://www.vtt.fi/uutta/2006/20051229.jsp>
3. Pakkauskia kompostiin? Kartonkipakkausin jäänyt ligniini aiheuttaa ongelmia kompostoinnissa. Tutustu pakkausien biohajoavuus- ja kompostointitesteihin! Tehtävänanto linkissä.
4. Lue linkin takana oleva teksti. Tee muistimpanot ja keskustelkaa pienessä ryhmässä bioenergiasta ja muista energiamuodoista.
<http://www.forestindustries.fi/tiedotteet/2007/20070111131602.html>
5. Alla on kuva sulfaattiteiton kemikaalien regeneroinnista. Laadi kirjoitelma sen pohjalta. Selvitä myös kuvassa mainittujen reaktioiden yhtälöt (taulukkokirjasta voi olla apua). Kuvassa mainitun soodasula-seoksen koostumus on "piilossa" kuvan alla.



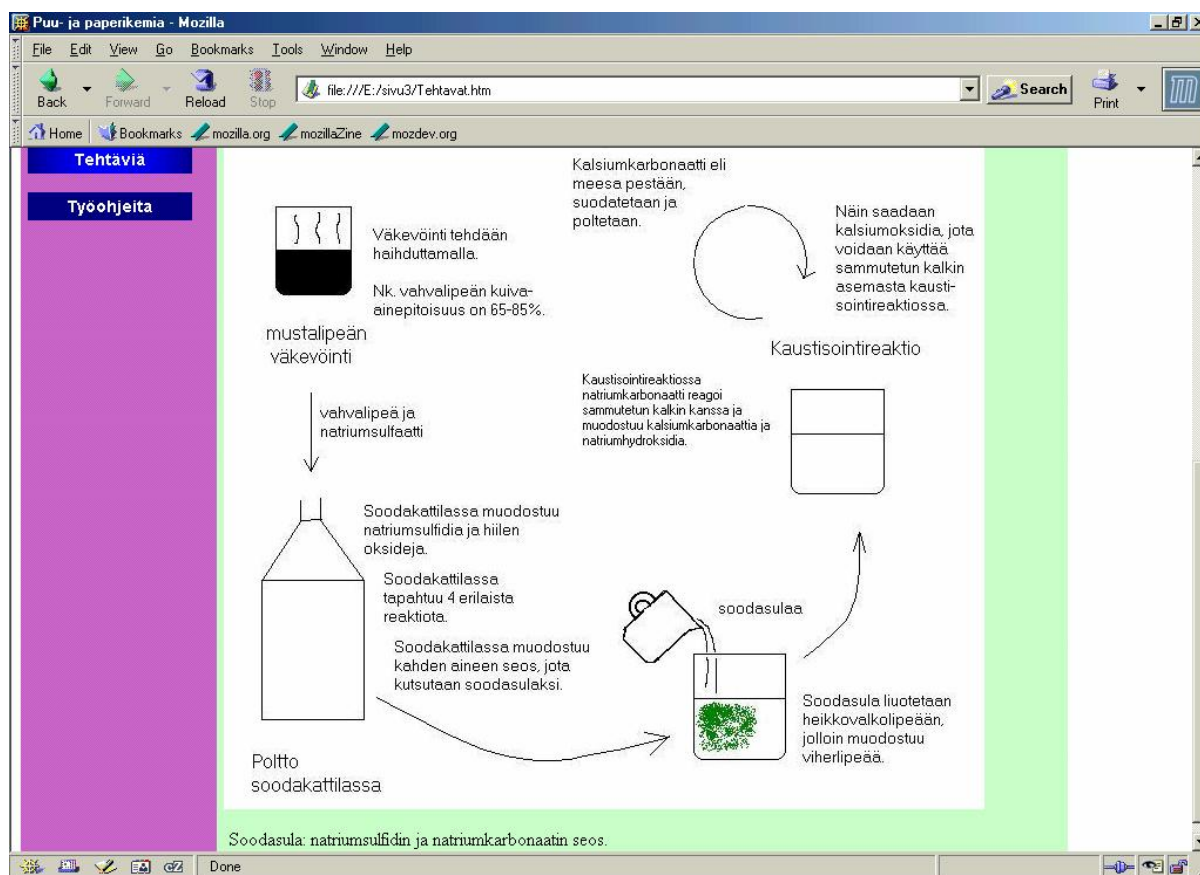
Väkevänti tehdään haihduttamalla.

NK. vahvaliipen kuiva-

Kalsiumkarbonaatti eli meesa pestään, suodatetaan ja poltetaan.

Näin saadaan kalsiumoksidia, jota voidaan käyttää sammutetun kalkin asemasta kausti-

Kuva 6.12.a

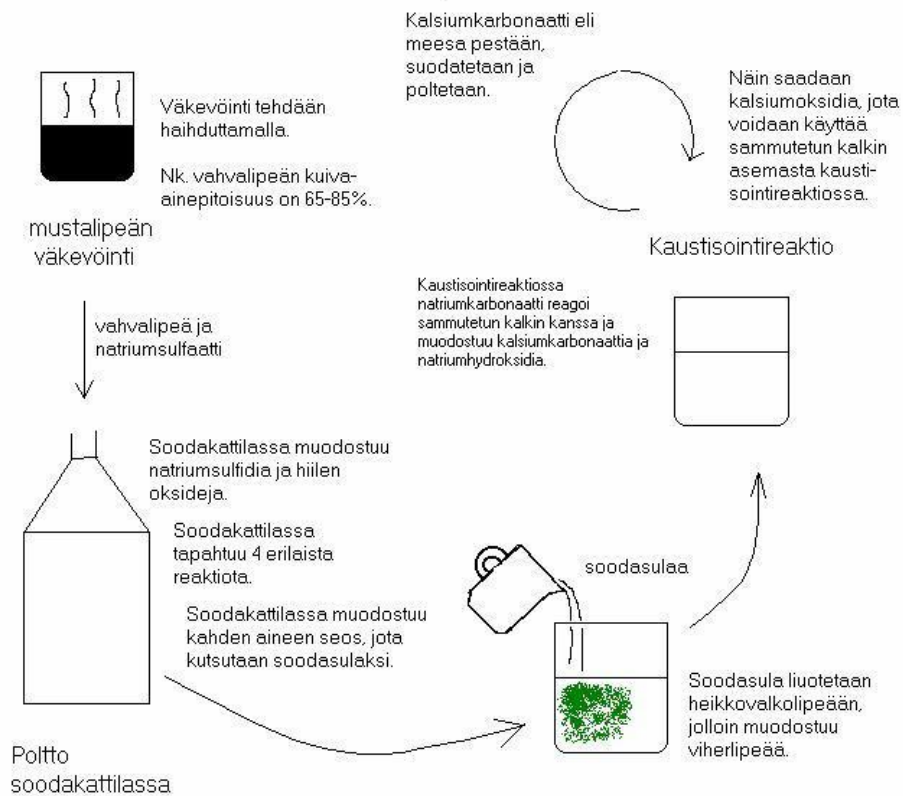


Kuva 6.12.b

Taulukossa 6.15 on tehtävän numero ja tehtävänanto lyhennettynä tai kokonaisuudessaan sekä analysointi tehtävän vaatimasta kemiallisesta tiedosta ja tehtävätyypistä. Tehtävistä ainoastaan ensimmäinen on oppimateriaalissa opetetun kontrollointia. Toinen ja kolmas kysymys ovat keskenään samantapaisia, ja molemmissa tutustutaan sivuston ulkopuoliseen tekstiin ja vastataan kysymykseen. Varsinaiset tekstit ovat liitteissä 1 ja 2. Vaihtoehtoinen toteutustapa olisi ollut se, ettei opiskelijalle anneta kysymystä valmiiksi, vaan opiskelija joko tiivistää asian tai keksii itse kysymyksen, johon etsii vastauksen. Tehtävä 3 on hieman tehtävää 2 vaativampi. Viimeisenä on kirjoitelma-tehtävä. Kirjoitelma tehdään regeneroinnin vaiheita esittävän kuvan avulla. Kuvassa 6.17 on regenerointi-kuva suurempana. Kirjoitelmassa tulee esittää monia reaktioyhtälöitä, jotka ovat melko varmasti tuttuja aiemmilta kemian kursseilta. Opettajalle-kohtaan tulee selvennykseksi soodasulan määritelmä. Se on natriumsulfidin ja natriumkarbonaatin (eli soodan) seos.

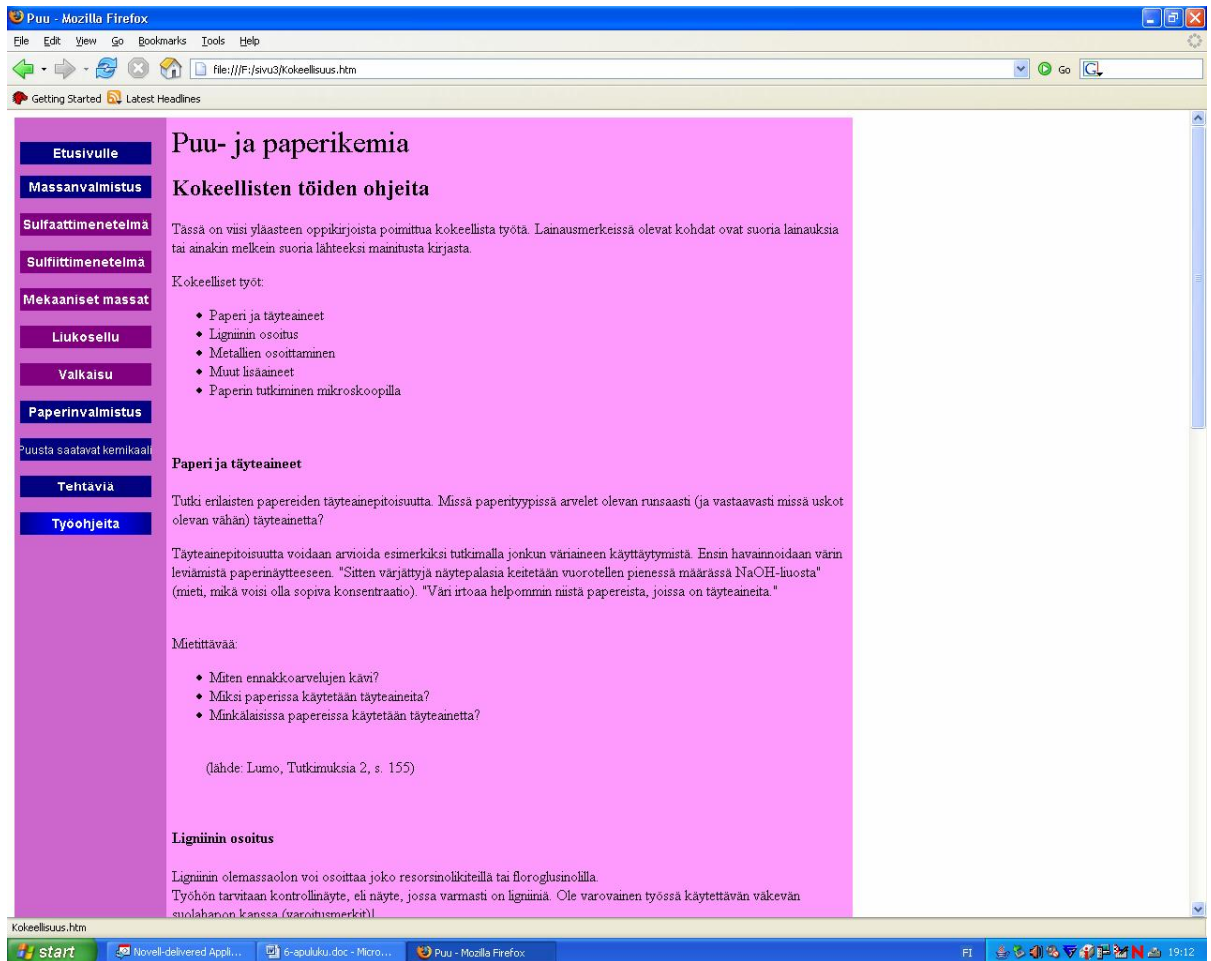
Taulukko 6.15. Oppimateriaalin tehtävät.

Tehtävän numero ja mitä tehtävässä pitää tehdä.	Mitä kemiaa tehtävässä oppii	Tehtävätyyppi
1. Vertaile erilaisista massoista tehtyjen papereiden ominaisuuksia. Tämän voi tehdä kokeellisesti.	Tässä oppii suunnittelemaan kokeellista työtä ja tiedollisesti esimerkiksi sen, miten ligniini vaikuttaa paperin säilyvyyteen.	luokittelu
2. VTT on kehittänyt tärkkelyspigmenttejä, joiden avulla paperista saadaan täysin kierrätettävää. Lue linkki ja kokoa tärkkelyspigmenttien käytön etuja ja haittoja.	Tässä saa uutta tietoa pigmenteistä, jotka kuuluvat paperikemikaaleihin.	tiedonprosessointi
3. <u>Pakkauksia kompostiin?</u> Kartonkipakkauksiin jäänyt ligniini aiheuttaa ongelmia kompostoinnissa. Tutustu pakkauksien biohajoavuus- ja kompostointitesteihin! Tehtävänanto linkissä.	Tehtävän aihe on käytännönläheinen. Tietoa voi myös soveltaa kotona, eli lopettaa käyttämästä kartonkilaatikoita biojätteen keräämisessä.	tiedonprosessointi, edellistä vaativampi
4. Keskustella bioenergiasta. Tehtävässä annetaan linkki Metsäteollisuus ry:n nettisivulle.	kerrataan energia-asioita.	keskustelu
5. Esitetään kaavio sulfaattimenetelmän keittokemikaalien regeneroinnista, ja opiskelija laatii sen avulla kirjoitelman, miten regenerointi tehdään.	oppilas kertaa: yhdisteiden nimeämistä ja reaktioyhtälön laatimista	kirjoitelman laatiminen, kemiallisen tiedon esittäminen

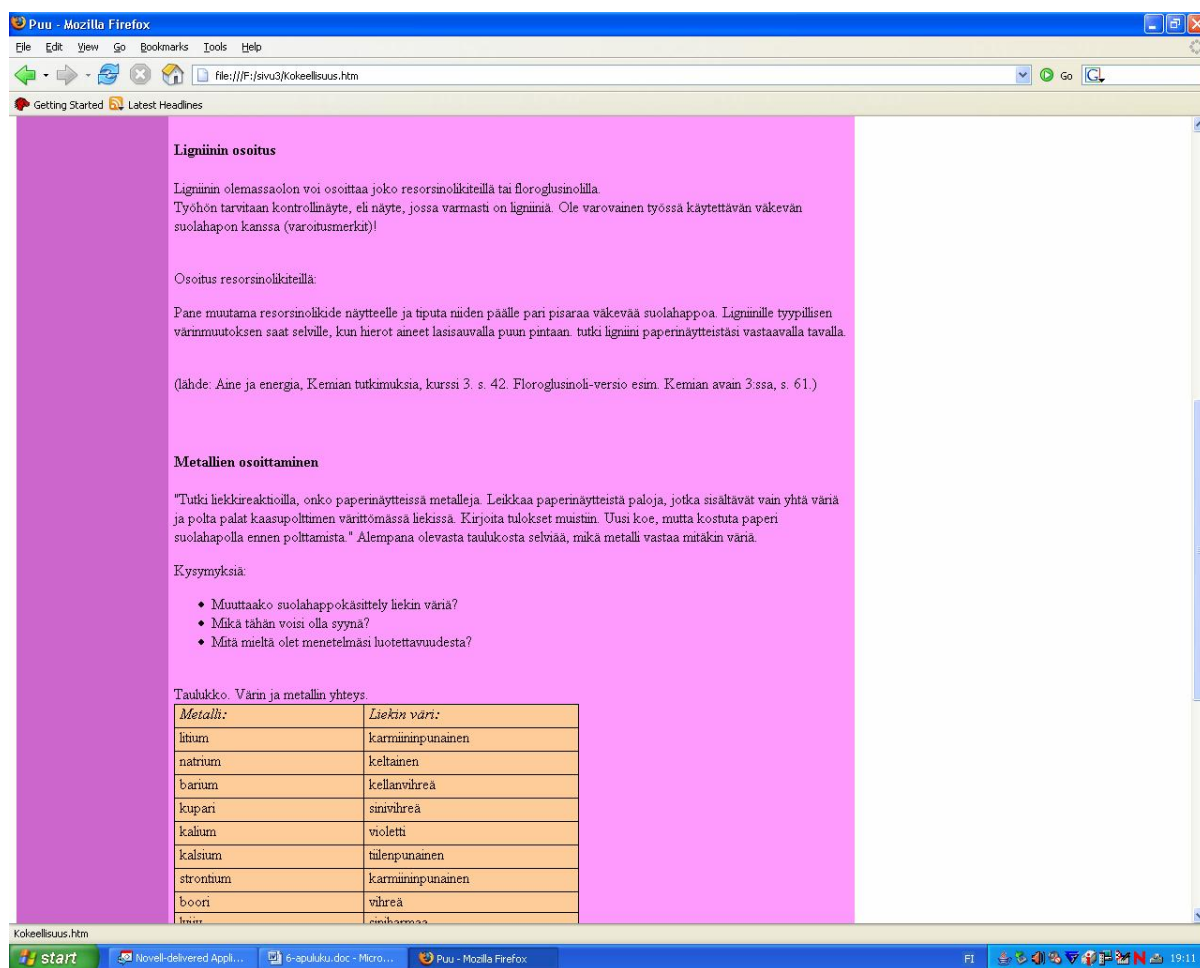


Kuva 6.13. Tehtävän 5 regeneroinnin vaiheita esittävä kuva.

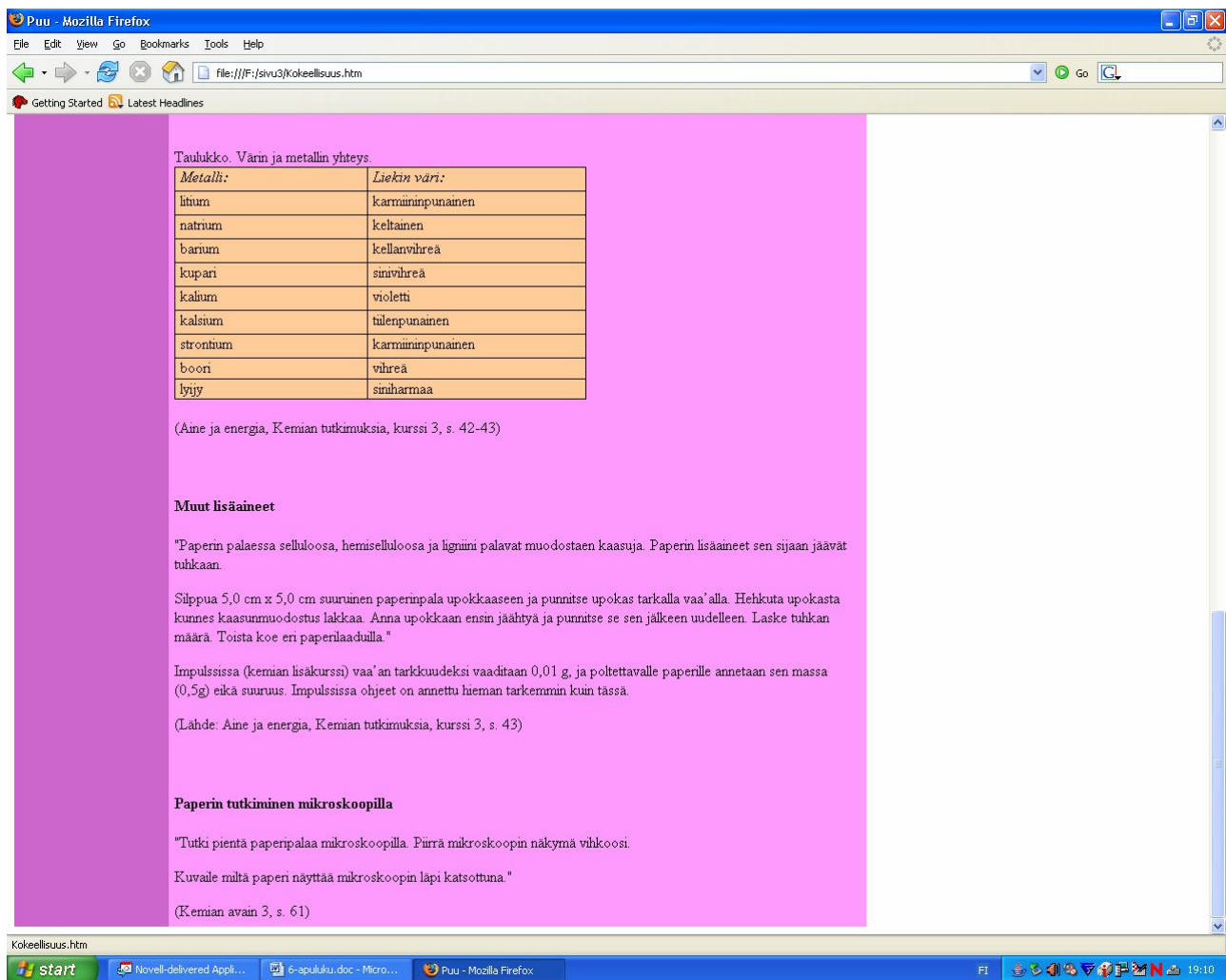
Kuvissa 6.14.a, 6.14.b ja 6.14.c on Työohjeita-sivu. Mukana on ohjeet viiteen paperintutkimustyöhön. Edellä Tehtäviä-sivulla kysyttiin, miten erilaisista massoista tehdyt paperit eroavat toisistaan. Nämä ohjeet ovat opettajan tukena. Työohjeet on koottu yläasteen oppikirjoista aiemmin tutkimuksen (Haapoja, 2004) yhteydessä.



Kuva 6.14.a. Kuva Työohjeita-sivusta



Kuva 6.14.b. Kuva Työohjeita-sivusta



Kuva 6.14.c. Kuva Työohjeita-sivusta

Muutamalla teoriasivulla on esitetty opiskelijaa aktivoivia kysymyksiä. Sulfaattimassaa käsitellessä opiskelija saadaan pitkän tekstin lukemisen jälkeen miettimään, miksi muiden kemikaalien talteenotto ei onnistu jatkuvassa sulfaattikeitossa. Kiertokuidut-sivulla (Paperinvalmistus) on pieni tiedonhankintatehtävä, eli siinä opiskelijaa kehoitetaan ottamaan selvää paperin kierrätysasteesta. Tällä samalla sivulla on myös kotitesti. Siinä kerrotaan, että osa painoväreistä liukenee orgaanisiin liuottimiin, ja kysytään opiskelijalta, mitä liuottimia kotoa löytyy ja pyydetään testaamaan liuottimen toimivuutta. Valkaisu-sivulla (Paperinvalmistus) on annettu opiskelijalle pari pientä pähkinää ratkaistavaksi. Valkaisukemikaalit esitellään taulukossa kemiallisina niminä, ja sen ohessa kysytään yhdisteiden kaavoja. Tällainen on lukion loppupuolella hyvä muistutus aiemmin kemian tunneilla opiskellun kertaamisesta. Lisäksi siinä on pieni, helpohko tehtävä, missä opiskelijalta kysytään mistä sanoista lyhenteet ECF ja TCF tulevat.

7 Johtopäätökset ja pohdinta

Kehittämistutkimuksen päätuloksena saatiin uusi verkko-oppimateriaali lukion puu- ja paperikemian opetukseen. Tällaista materiaalia ei ole aikaisemmin julkaistu Suomessa. Pää tavoitteena verkko-oppimateriaalin suunnittelussa oli mielekkyys. Opettaja vaikuttaa tietysti hyvin paljon opiskelijoiden kokemuksiin oppimateriaalista. Koska verkko-oppimateriaalissa useat mielekkään oppimisen kriteerit (Jonassen) täyttyvät, sen avulla on mahdollista toteuttaa hyvää opetusta.

Pää tavoitteen lisäksi oli tietoainekseen ja tehtäviin liittyviä tavoitteita. Tietoaineksen suhteen päädyttiin panostamaan sulfaattimenetelmän ja ympäristönäkökulman esittelyyn sekä hyviin kuviin. Sulfaattimenetelmästä on laaja esittely, jossa esitellään melko syvällisesti asiaa, eli sen suhteen tavoite saavutettiin. Ympäristönäkökulma on mukana Kiertokuidut-sivulla, etusivulla ja Valkaisu-sivulla tausta-ajatuksena. Kiertokuiduissa se liittyy suoraan asiaan; paperin poisheittäminen kierrätyksen asemasta ei ole kovin ympäristöä huomioonottavaa. Etusivulla kysytään johdantokysymyksenä omantunnon kysymys, eli paljonko käytät paperia. Lisäksi sillä sivulla on kuva metsästä. Valkaisu-sivulla se liittyy tehtävään, jossa kysytään, mistä sanoista tulevat lyhenteet ECF ja TCF. Vastauksethan olivat ”elemental chlorine free” eli siinä ei ole käytetty kloorikaasua ja total chlorine free eli klooria ei ole käytetty missään muodossa. Kuvia on sopivasti, eli melkein jokaisella sivulla on yksi kuva. Jos sopivaa kuvaa ei ollut, sivun ulkoasua elävöitettiin taulukolla, jonka väri oli eri kuin sivun taustaväri.

Tehtävien tavoitteet koskevat aihealueita sekä vaativuutta, ja niille vaaditaan kytköstä ympäristöasioihin. Sopiviksi tehtävien aihealueiksi oli tavoitteissa määritelty sulfaattimenetelmä, valkaisu ja puusta saatavat kemikaalit. Näistä valkaisuun liittyy pari pientä tehtävää aihetta käsittelevällä sivulla. Sulfaattimenetelmään liittyy ensimmäinen tehtävä, jossa vertaillaan erilaisia massoja. Puusta saataviin kemikaaleihin ei liity tehtäviä. Sulfaattimenetelmästä tulee olla enemmän tehtäviä, koska sitä käsitellään laajasti. Koska oppimateriaali on tehty lukiolaisille, niin opetuksessa esimerkiksi sulfaattimenetelmä voidaan käsitellä siten, että opiskelijoilla on hyvin aktiivinen rooli. Kolmessa neljästä tehtävästä on kytkös ympäristöasioihin. Tehtävä 2 liittyy paperin kierrätettävyyteen,

tehtävä 3 biohajoavuuteen ja tehtävässä 4 käsitellään kemikaalien regenerointia. Regeneroinnissa ympäristön huomioon ottaminen näkyy kahdella tavalla; siten, että kemikaalit kiertävät prosessissa eivätkä päädy luontoon sekä siten, että kemikaalien valmistamisesta ei aiheudu niin paljon päästöjä. Viimeisessä tehtävässä kytkös ympäristöasioihin ei ole niin selkeä kuin muissa tehtävissä. Aiemmin taulukossa 6.15 on esitetty tehtävänannot.

Alaluvussa 4.2 esiteltiin verkko-opetusta. Eräs ominaisuus, joka on nimenomaan verkko-opetukselle ominaista, on hypermediaelementit. Näitä ovat esimerkiksi kuvat, linkit, ääni, videot ja animaatiot. Tässä opetusmateriaalissa ei käytetty muita hypermediaelementtejä kuin kuvia ja linkkejä. Myös esimerkiksi animaatioita voi puu- ja paperikemian opetuksessa käyttää. Sanomalehtien Liitto ry on tuottanutkin ”Printtipolku – sanomalehti metsästä kierrätykseen”-cd-rompun, jossa on runsaasti animaatioita. Videoimalla voisi yrittää saada paperien liekkireaktiot näkymään. Ongelma tässä kokeellisessa työssä on nimittäin siinä, että paperin palaessa syntyy keltainen liekki, joka peittää painoväreissä olevien kationien synnyttämän liekin. Ja videoinnin avulla voi esittää monimutkaisempien kokeellisten töiden ohjeita (Burenowicz ja Miranowicz, 2006). Puu- ja paperikemiassa kokeelliset työt ovat usein helppoja, joten tämä mahdollisuus on poissuljettu.

Kehitetyssä verkko-oppimateriaalissa on huomattavasti enemmän tietoa kuin oppikirjoissa. Verkko-oppimateriaalissa esittely voi olla laajempaa, koska kaikki asiat eivät ole yhtäaikaa näkyvissä, jolloin tieto ei ”vyöry” päälle. Suurempien asiakokonaisuuksien hahmottaminen on lukiolaiselle jo helpompaa. Osa puu- ja paperikemiasta on lukion 4. kemian kurssia käyvälle ennestään tuttua. Näiden asioiden vuoksi puu- ja paperikemian käsittely voi olla laajaa. Toisaalta opettaja tai opiskelija voi rajata opiskelualueen sopivaksi oppitunnin tavoitteiden mukaisesti. Verkko-oppimateriaalin laajuudesta juontuu myös se, että sen avulla kemian rooli sellun- ja paperinvalmistuksessa tulee paremmin esille. Oppimateriaali antaa uutta sisältöä lukion projektitöihin ja soveltaville kursseille.

IB-lukiossa opiskelijat keskittyvät vain muutamaankin aineeseen, joten heille verkko-oppimateriaalissa voisi olla sopivasti asiaa. Oppimateriaalin voisi myöhemmin julkaista

myös englanniksi. Eräs toteutusvaihtoehto tälle on se, että käännöstyö on IB-opiskelijoiden kirjoitustehtävä. Käännöksen voisi lähettää Luma-keskukseen, jossa se muokattaisiin www-sivustoksi. Tutkimuksen tekijä voi auttaa kemian sanastokysymyksissä esimerkiksi sähköpostin välityksellä.

Puun kemiaan ja biologiaan keskittyvän sivuston kehittäminen on yksi jatkotutkimuksen aihe. Sinne sopisivat mukaan kemikaaleissa olevien yhdisteiden rakennekaavat, jotka puuttuvat näiltä sivuilta. Sinne voisi myös siirtää puusta saatavat kemikaalit –osion.

Eräs luonteva jatkotutkimuksen aihe olisi se, että tutkimusta jatkettaisiin täysimittaiseksi kehittämistutkimukseksi. Seuraavana vaiheena olisi oppimateriaalin testaaminen lukiolaisilla. Siinä voidaan tutkia, kuinka oppimateriaali tukee puu- ja paperikemian oppimista ja miten se vaikuttaa kiinnostukseen aihetta kohtaan. Tai siinä voidaan tutkia, miten kontekstuaalinen opetus toteutetaan käytännössä. Tätä tutkimusta varten myös Opettajalle-sivulle voidaan laittaa alustava versio tekstistä, jolloin testaavat opettajat voisivat antaa parannusehdotuksia myös sitä varten.

Tämän kehittämistutkimuksen tuloksena saatiin ensimmäinen puu- ja paperikemian verkko-oppimateriaali. Tämän materiaalin avulla puu- ja paperikemiaa voidaan opettaa kontekstuaalisen lähestymistavan mukaisesti. Sellunvalmistukseen liittyvää kemiaa ja arkielämästä tuttuja kemikaaleja esitellään laajasti. Suurella osalle Suomen kouluista sellutehtaat ovat liian kaukana, jolloin niihin ei pääse tutustumaan. Sivuilla on muutamia kuvia sellutehtaalta, joilla pyritään tuomaan tehdasmiljöötä lähemmäksi. Oppimateriaalin pääsivun avulla opiskelijoiden kiinnostuksen pystyy herättämään, ja oppimateriaalista saa helposti lisätietoa. Puu- ja paperikemian uusi verkko-oppimateriaali tukee valtakunnallisten opetussuunnitelmien perusteiden mukaista kemian opetusta ja antaa sille uuden mielekkään lähestymistavan.

Lähteet

Ahtineva, A 2000. Oppikirja – tiedon välittäjä ja opintojen innoittaja? Lukion kemian oppikirjan – Kemian maailma 1 –tiedonkäistys ja käyttökokemukset, väitöskirja. Turun yliopisto, Turku.

Aksela, M 2005. Supporting Meaningful Chemistry Learning and Higher-order Thinking through Computer-Assisted Inquiry: A Design Research Approach, väitöskirja. University of Helsinki, Helsinki.

Aksela, M ja Juvonen, R 1999. Kemian opetus tänään. Opetushallitus, moniste 27/1999.

Alén, R 2000. Chapter 1 Structure and chemical composition of wood, p. 12-57 and Chapter 2 Basic chemistry of wood delignification, p. 59-104. *Book 3, Forest Products Chemistry*. Edited by Stenius, Per. Third book in the serie Papermaking Science and Technology. Helsinki, Fapet Oy, 2000.

Bennett, J, Hogarth, S and Lubben, F 2003. A systematic review of the effects of context-based and Science-Technology-Society (STS) approaches in the teaching of secondary science. Version 1.1. In: Research Evidence in Education Library. London: EPPI-Centre, Social Science Research Unit, Institute of Education.

Bennett, J and Holman, J 2002. Chapter 8 Context-based approaches to the teaching of chemistry: what are they and what are their effects?, p.165-184. *Chemical Education: Towards Research-based Practice*. Edited by J.K. Gilbert et al. Printed in the Netherlands, Kluwer Academic Publishers.

Brunow, G 1977. Luku 2 Ligniinin rakenne ja reaktiot, s. 163-185. *Puukemia*. 2. uudistettu painos. Toim. Jensen, Waldemar. Turku, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys.

Burenowicz, A and Miranowicz, N 2006. Effectiveness of multimedia laboratory instruction, p. 1-12. *Chemistry Education Research and Practice*. Vol. 7 (2006). Number 1.

Böhling, P 2006. Lupaava teknologiaharppaus - Ioniset nesteet. s. 10-11. *Kemia Kemi*. Vsk. 33. Nro 9.

Chang, H-m 1992. Chapter 3.2 Isolation of Lignin from Pulp, p. 71-74. *Methods in Lignin Chemistry*. Edited by Stephen Y. Lin and Carlton W. Dence. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Series in Wood Science.

Dence, C W 1992. Chapter 2.2 The Determination of Lignin, p. 33-61. *Methods in Lignin Chemistry*. Edited by Stephen Y. Lin and Carlton W. Dence. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Series in Wood Science.

Gabel, D 1999. Improving Teaching and Learning through Chemistry Education Research: A Look to the Future, p. 548-554. *Journal of Chemical Education*. Vol. 76. No. 4.

Gräber, W 1994. Favorite Subject: Chemistry?, Some Ideas About Chemistry Lessons That Promote Interest. *Ainedidaktiikan teorian ja käytännön kohtaaminen*. Toim. Silverberg, H ja Seinelä, K. Tampereen opettajakoulutuslaitoksen julkaisuja A 18.

Haapoja, K 2004. Kokeellisuus puu- ja paperikemian opetuksessa 8. luokalla, proseminaaritutkielma. Säilytyspaikka: Soveltavan kasvatustieteen laitos, Helsingin yliopisto, Helsinki.

Halkka, K 2003. Lukion fysiikan ja kemian oppimistulosten arviointi 2001. Helsinki, Opetushallitus. Oppimistulosten arviointi 2/2003.

Hase, A, Koppinen, S, Riistama, K ja Vuori, M 1998. (toim.). Suomen kemianteollisuus. 4. uudistettu ja korjattu painos. Tampere, Chemas Oy.

Holmbom, B and Stenius, P 2000. Chapter 3 Analytical methods, p. 107-169. *Book 3, Forest Products Chemistry*. Edited by Stenius, Per. Third book in the serie Papermaking Science and Technology. Helsinki, Fapet Oy.

Häggbloom, I ja Ranta, V 1966. Sulfiitti- ja sulfaattiselluloosan valmistus. Porvoo, Wsoy.

Ilvessalo-Pfäffli, M-S 1977. Luku 2 Puun rakenne, s. 7-81. *Puukemia*. 2. uudistettu painos. Toim. Jensen, Waldemar. Turku, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys.

Isotalo, K 2004. Puu- ja sellukemia. 3. uudistettu painos. Kemi, Opetushallitus.

Kalliala, E 2002. Verkko-opettamisen käsikirja. Jyväskylä, Oy Finn Lectura Ab.

Laitinen, L 2003. Ympäristöä säästävät yhdisteet helpottavat puumassan valkaisua, s. 26. *Kemia Kemi*. Vsk. 30. Nro 9.

Levlin, J-E ja Komppa, A 1991. Miten ja mistä paperi tehdään?, s. 4-8. *Dimensio*. Vsk. 55. Nro 8.

Levlin, J-E ja Komppa, A 1992. Eri paperi- ja kartonkilajit, s. 14-16. *Dimensio*. Vsk. 56. Nro 1.

Lindh, K ja Parkkonen, M 2001. Oppimateriaali verkossa, s. 147-158. *Aikuiskoulutus verkossa - Verkkopohjaisten oppimisympäristöjen teoriaa ja käytäntöä*. Toim. Janne Matikainen ja Jyri Manninen. Tampere, Palmenia-kustannus, 2. uud. painos.

Manninen, J 2001. Kurssikoulutuksesta oppimisympäristöihin – aikuiskoulutuskäytäntöjen kehityslinjoja, s. 29-42. Teoksessa *Aikuiskoulutus verkossa - Verkkopohjaisten oppimisympäristöjen teoriaa ja käytäntöä*. Toim. Janne Matikainen ja Jyri Manninen. Tampere, Palmenia-kustannus, 2. uud. painos.

Nakhleh, M B, Polles, J and Malina, E 2002. Learning chemistry in a laboratory environment, p. 69-94. *Chemical Education: Towards Research-Based Practice*. Ed. by J.K. Gilbert et al. Kluwer Academic Publishers.

Nakhleh, M B 1992. Why some students don't learn chemistry - chemical misconceptions, p. 191-196 . *Journal of Chemical Education*. Vol. 69. Number 3.

Nevgi, A ja Tirri, K 2001. Oppimista edistävät ja estävät tekijät verkko-opiskelussa, s. 117-151. *Verkot ja teknologia aikuisopiskelun tukena*. Toim. Pekka Sallila ja Pekka Kalli. Helsinki, BTJ Kirjastopalvelu Oy.

Nurmi, T, Rekiaro, I ja Rekiaro, P 2000. Sivistyssanakirja. Kymmenes painos. Gummerus.

Palovuori, E 2004. Entsyymeillä kuituja selluloosasta ilman haisevia rikkihiilipäästöjä, s. 30-31. *Kemia Kemi*. Vsk. 31. Nro 4.

Pensar, G 1977. Luku 9 Puun uuteaineet, s. 186-213. *Puukemia*. 2. uudistettu painos. Toim. Jensen, Waldemar. Turku, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys.

Sihtola, H ja Makkonen, H 1977. Luku 5 Selluloosa, s. 102-137. *Puukemia*. 2. uudistettu painos. Toim. Jensen, Waldemar. Turku, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys.

Streitwieser, A, Heathcock, C H and Kosower, E M 1992. Introduction to Organic Chemistry. Fourth Edition. Macmillan Publishing Company.

Söderhjelm, Liva, Sjöström, E ja Klemola, A 1977. Luku 15 Puun ja massan analyysimenetelmät, s. 314-340. *Puukemia*. 2. uudistettu painos. Toim. Jensen, Waldemar. Turku, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys.

Tenkanen, M 2004. Hemiselluloosa on monien mahdollisuuksien luonnontuote, s. 32-34. *Kemia Kemi*. Vsk. 31. Nro. 4.

Wikberg, H 2004. Advanced Solid State NMR Spectroscopic Techniques in the Study of Thermally Modified Wood, väitöskirja. Helsingin yliopisto, Helsinki.

Willför, S ja Holmbom, B 2004. Glukomannaanit hyötykäyttöön mekaanisesta massasta, s. 34 . *Kemia Kemi*. Vsk. 31. Nro 4.

Yilmaz, A and Alp, E 2006. Students' understanding of matter: the effect of reasoning ability and grade level, p. 22-31. *Chemistry Education Research and Practice*. Vol. 7. Number 1.

Ämmälahti, E 1999. Applications of NMR spectroscopy to structural studies of lignin, väitöskirja. VTT Chemical Technology, University of Helsinki, Espoo 1999.

Internet-lähteet

Blomfeld, Fredrik. Tiedote Metsäteollisuus ry:n internetsivuilla: ”Suomalaiset ovat maailman kärjessä paperin keräyksessä ja kierrätyksessä”.

<http://www.forestindustries.fi/tiedotteet/2006/20061011091658.html> (23.1.07)

Edu.fi – Opettajan tietopalvelu, Metsäkemia-sivu (lähteenä Metsäteollisuus-ry, 2003):

<http://www.edu.fi/SubPage.asp?path=498,530,8057,19013,19104,19623> (6.12.06)

Esimerkkejä verkko-oppimateriaalista:

- Linkkikokoelma: <http://www.helsinki.fi/luma/opetus/www-materiaalit/kemia.htm>

- Linkkikokoelma, Kemian opetuksen keskuksen kursseilla tehdyt opetussivustot:

<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/palvelut/opetusaineistot/elinymparistossa.htm>

- Paperin kemiaa –opetussivusto:

<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/paperi/index.htm>

- Puun kemiaa –opetussivusto:

<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/puu/index.htm> (12.2.07)

Hyvärinen, Esa. Tiedote Metsäteollisuus ry:n internetsivuilla: ”Euroopan paperin kierrätysaste uuteen ennätykseen”.

<http://www.forestindustries.fi/tiedotteet/2004/20041005145038.html> (23.1.07)

KnowPulp-demo. KnowPulp on sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. Demo-versiota voi selailla ilman tunnuksia.

http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/cooking/1_process/1_principle/frame.htm Osoite tarkistettu 23.1.07.

1. Valitse vasemmalla olevasta valikosta ”Keiton tarkoitus”.
2. Valitse valikosta ”Sulfaattikeittoprosessit”.

Metsäteollisuus ry:n internetsivut. Kuva selluntuotannosta.

<http://www.forestindustries.fi/tilastot/tilastot.html?pic=setuotan> (12.2.07)

Nuorten lukiokoulutuksen opetussuunnitelmien perusteet. Opetushallitus 2003.

http://www.edu.fi/julkaisut/maaraykset/ops/lops_uusi.pdf (30.1.07)

Nuortila-Jokinen, Jutta (2004). Power Point -esitys ”Puu, sen rakenne ja kemiallinen koostumus”

http://www2.lut.fi/kete/mempo/tpk_eoj04/luennot/Puu%20sen%20rakenne....pdf (5.1.07)

Analysoidut oppikirjat:

Haavisto, Nikkola, ja Viljanmaa. Kemia 3 – Alkuaineiden kemia, Tutkimus ja teknologia. Uudistetun laitoksen 1.-2. painos. Kirjayhtymä Oy, Helsinki, 1997. (kirja A3)

Haavisto, Nikkola, ja Viljanmaa. Kemia 2 – Elämän kemia. Uudistetun laitoksen 1.-2. painos. Kirjayhtymä Oy, Helsinki, 1995. (kirja A2)

Hannola-Teitto, M., Jokela, R., Leskelä, M., Näsäkkälä, E., Pohjakallio, M. ja Rassi, M. Neon 4 – Metallit ja materiaalit. Edita, Helsinki, 2006. (kirja D4)

Kalkku, Kalmi ja Korvenranta. Kide 2. Uudistetun laitoksen 1. painos. Otava, Helsinki, 1996. (kirja C2)

Karjalainen ja Karjalainen. Kemian maailma 2 - Elämän kemia. 1. painos. Kustannusosakeyhtiö Otava, Helsinki, 1996. (kirja B2)

Liitteet

Liite 1/2.

Teksti omaa 3 tehtävää varten. Teksti on internet-sivulta, jonka osoite on: <http://www.vtt.fi/uutta/2006/20051229.jsp> (7.12.06).

VTT kehitti korkealaatuisen ekologisen paperin

Luonnontärkkelyksellä korvataan mineraaliset raaka-aineet

VTT on kehittänyt luonnontärkkelyksestä raaka-aineita, joilla paperista saadaan erittäin korkealaatuinen ja täysin kierrätettävä. Tärkkelyksestä kehitettyjen paperin täyte-, side- ja päällystysaineiden ansiosta paperi kevenee 20-30 prosenttia, joten paperin kuljetuskustannuksetkin pienenevät. Tärkkelyspaperin uusista raaka-aineista ja niiden valmistusmenetelmistä odotetaan kansainvälistä menestystuotetta.



VTT:n kehittämät uudet raaka-aineet ja menetelmät ovat herättäneet kansainvälisen kiinnostuksen, koska täysin kierrätettävä paperi tukee kestäväää kehitystä ja avaa täysin uudet mahdollisuudet paperituotteiden ympäristöhaittojen pienentämiselle. Tärkkelyspohjaisen paperin komponentit voidaan kierrättämisen päätyttyä kokonaan muuntaa bioenergiaksi ilman haitallisia päästöjä.

Kansainvälisesti ainutlaatuisen uuden teknologian ansiosta tärkkelyksellä voidaan teknisesti korvata paperin mineraaliset (kiviperusteiset) täyte- ja päällystysaineet. Jo osittainkin mineraalien korvaaminen tärkkelyksellä parantaa paperin pintalujuutta ja helpottaa paperille painamista. Tärkkelyksen ansiosta paperi saa myös paremman värintoiston. Lisäksi tärkkelyspaperista saadaan nykyisiä helpommin kiiltävää, joten paperin viimeistelykustannukset pienenevät. Kustannuksia pienentää edelleen se, että paperin kiillotuslaitteet (kalanterit) kuluvat mineraalien puuttumisen tai pienemmän osuuden ansiosta nykyistä vähemmän.

VTT kehitti uudet raaka-aineet perunan tärkkelyksestä kemiallisesti. Uusilla raaka-aineilla voidaan periaatteessa korvata myös kalliita öljypohjaisia sideaineita ja käyttökohteita löytyy myös maali- ja muoviteollisuudessa. Toistaiseksi kuitenkin uusien raaka-aineiden valmistuskustannukset ovat korkeat.

Tärkkelyspigmenttien valmistusprosessi edellyttää kehitystyötä kustannusrakenteen parantamiseksi, koska ei ole vielä riittävästi selvitetty valmistusprosessin optimointia.

VTT on hakenut kolmea patenttia liittyen tärkkelyspohjaisen ja -pitoisen paperin valmistukseen. Tärkkelyspaperin kehittämistyöhön osallistuneilla on ensisijainen oikeus hyödyntää VTT:n patentit. Kansalliseksi haasteeksi nousee se, miten tärkkelyspohjainen paperi voidaan kaupallistaa kansainvälisiksi paperi- ja kemianalan menestystuotteiksi.

Tutkimus- ja kehittämishankkeeseen osallistuivat VTT sekä Helsingin ja Joensuun yliopistot. Työn rahoittivat Tekes, VTT, M-real, Stora Enso, Metso Paper ja Ciba Specialty Chemicals.

Lisätietoja

Pia Qvintus-Leino
Asiakaspäällikkö
020 722 5314
pia.qvintus-leino@vtt.fi

Lars Gädda
Tutkimusjohtaja, M-real
010 464 2483
lars.gadda@m-real.com

Liite 2/2

Tämä teksti liittyy tehtävään 4. Se löytyy tehtävisivulla olevan linkin Pakkauksia kompostiin? takaa. Lähdemerkintä tekstin jälkeen.

Paperituotteiden ligniini tarkastelun kohteena

Mistä materiaaleista kompostoituvia pakkauksia valmistetaan tai voitaisiin valmistaa? Biohajoavien muovien tutkimukseen on panostettu viime vuosina paljon, ja markkinoilla onkin esimerkiksi tärkkelyspohjaisia biohajoavia muoveja. Myös paperin ja kartongin voisi ajatella soveltuvan erinomaisesti kompostoituvien pakkausten materiaaliksi; onhan paperipussia käytetty ongelmitta biojätteen keräilyssä. VTT Biotekniikan tutkimuksissa kuitenkin havaittiin, että paperituotteiden sisältämä ligniini hidasti biohajoamista laboratoriotesteissä ja CENin testien raja-arvoja biohajoavuudelle oli vaikea saavuttaa. Tämä olikin perustana kolmivuotiselle Tekes-projektille "Ligniiniä sisältävien paperituotteiden biohajoavuus", jossa oli mukana VTT Biotekniikan lisäksi Helsingin yliopiston Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos, UPM-Kymmene Oyj, Metsä-Serla Oyj, Stora Enso Oyj, Raisio Chemicals Oy, Metsäteollisuus ry sekä Pakkausteknologia - PTR ry.

Ligniini on rakenteeltaan monimutkainen aromaattinen yhdiste, jonka tehtävänä on toimia sideaineena selluloosasta ja hemiselluloosasta muodostuvien puukuitujen välissä. Valkaisuasteesta sekä valmistusprosessista riippuen paperituotteet voivat sisältää jopa 20-p-% ligniiniä. Tekes-projektissa saatujen tulosten mukaan pakkausmateriaalien biohajoavuuden tutkimiseen käytettävien CENin testien olosuhteet, esimerkiksi lämpötila, eivät ole optimaaliset ligniiniä hajottavien mikrobien toiminnalle. Lisäksi merkittävä osa biohajoavasta ligniinistä sitoutuu humukseen, kun taas biohajoavuutta arvioidaan pelkästään hiilidioksidin muodostumisen perusteella. Osittain myös tässä projektissa syntyneiden tulosten pohjalta CENin standardeja muutettiin niin, että luonnonmateriaalien, mukaan lukien puukuitu, biohajoavuutta ei tarvitse todistaa. Paperituotteiden sisältämien orgaanisten lisäaineiden biohajoavuus on kuitenkin testattava erikseen, jos niiden pitoisuus on yli 1 p-%. Lisäksi pakkausmateriaali saa sisältää korkeintaan 50 p-% epäorgaanisia komponentteja, jotta valmiin kompostin laatu voitaisiin taata.

Lähdemerkinnät:

Teksti on osa artikkelista "Pakkauksia kompostiin?" Kyseisen artikkelin ovat kirjoittaneet Minna Vikman ja Merja Itävaara VTT Biotekniikalta.

Ympäristö ja terveys -lehden artikkeli numerossa 7-8/2000.

Kiitokset

Kiitän ohjaajiani yliopistonlehtori Maija Akselaa ja professori Sirkka-Liisa Maunua hyvästä ohjauksesta. Kiitokset kuuluvat myös UPM Kymmene Oyj:n Pietarsaaren tehtaiden Lauri Ylihärsilälle, Simon Fageruddille ja Tomi Heikkiselle. Heidän avullaan sain kuvia verkko-oppimateriaaliin. Saman tehtaan Heikki Öhman luki melko valmiin version tutkielmastani läpi, ja antoi muutamia kommentteja. Metsäteollisuus ry:n Ahti Fagerblomin ansiota lienee se, että sain kyseiseltä yhdistykseltä 500 euron stipendin. Ja viimeisenä vaan ei vähäisimpänä kiitän avomiestäni, äitiäni ja ystäviäni saamastani tuesta.

- Kaisa Haapoja