KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Puuvillakuidun värjäys farkkukangasteollisuudessa

Kandidaatintutkielma

28.3.2022

Reetta Mattila

Tiivistelmä

Tässä kandidaatintutkielmassa käsitellään farkkukangaskuidun värjäystä indigo- ja rikkiväreillä sekä esitellään perinteinen värjäysmenetelmä ja uudempi, ympäristöystävällisempi värjäysmenetelmä. Tutkielmassa käsitellään myös indigo- ja rikkivärien valmistusta ja ominaisuuksia sekä tulevaisuuden näkymiä värjäykseen ja kemikaaleihin liittyen.

Esipuhe

Tämä kandidaatintutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella keväällä 2022. Kirjallisuuslähteiden etsiminen aloitettiin tammikuussa 2022 ja kirjoittaminen helmikuussa 2022. Tutkielma valmistui maaliskuun lopussa 2022. Tutkielma rajattiin käsittelemään farkkukangaskuidun värjäystä indigolla ja rikkiväreillä. Tutkielman kirjallisuuslähteet haettiin Jyväskylän yliopiston kirjaston tietokannasta (JYKDOK), Google Scholarista sekä painetusta kirjallisuudesta. Työnohjaajana toimi Juhani Huuskonen.

Haluan kiittää Juhania kannustavasta ja rohkaisevasta ohjauksesta, vaikka aihe lähti hieman lentoon alkuperäisestä suunnitelmasta. Haluan kiittää siitä, että sain mahdollisuuden kirjoittaa sellaisesta aiheesta, joka todella kiinnostaa. Kiitos myös oikolukijoille, jotka auttoivat tekstin viimeistelyssä.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ ..... **III**

ESIPUHE ..... **IV**

1 JOHDANTO **1**

2 TYYPILLISIMMÄT VÄRJÄYSREAGENSSIT **3**

2.1 INDIGO 3

2.1.1 Indigon synteesi *3*

2.1.2 Indigon ominaisuuksia *5*

2.1.3 Indigo jätevedessä *6*

2.2 RIKKIVÄRIT 6

2.2.1 Rikkivärien valmistus *6*

2.2.2 Rikkivärien käyttö ja ominaisuuksia *8*

2.2.3 Rikkivärit jätevedessä *9*

3 FARKKUKANKAAN VÄRJÄYSMENETELMÄT **11**

3.1 PERINTEINEN INDIGOVÄRJÄYS 11

3.2 YMPÄRISTÖYSTÄVÄLLISEMPI VÄRJÄYS 13

4 TULEVAISUUDEN VAIHTOEHTOJA **13**

5 YHTEENVETO **15**

LÄHDELUETTELO **16**

1 Johdanto

Farkkukankaan eli denimin suosio kasvaa kasvamistaan ja nykyään suurin osa ihmisistä omistaa ainakin jonkinlaisen farkkukankaasta tehdyn vaatteen tai asusteen. Kun mainitaan sana 'denim' monelle tulee mieleen farkut, mutta alun perin se ei tarkoittanut pelkästään farkkuja, vaan viittasi ennemmin tietynlaiseen väriin, indigonsiniseen.[1] 1600-luvun lopun Ranskassa oli käytössä kuitu, jota kutsuttiin nimellä *serge de Nimes*, josta sana 'denim' juontaa juurensa.[2]

Farkkujen ja muiden puuvillasta tehtyjen denim-asujen valmistusprosessi kuluttaa suunnattomasti vettä ja aiheuttaa valtavia määriä jätettä sekä saasteita, joita ei aina edes puhdisteta asianmukaisesti, vaan jätteet päätyvät ympäristöön. Tästä seuraa ongelmia muun muassa vesiekosysteemeille sekä myös ihmisille, jotka esimerkiksi syövät kalaa saastuneesta joesta. [3]

Ympäristöön joutuu myös värjäysaineita ja muita kemikaaleja jäteveden mukana. Lisäksi jotkin väriaineet, lukuun ottamatta synteettistä indigoa, sisältävät raskasmetalleja kuten kromia, kuparia ja sinkkiä, jotka ovat erittäin myrkyllisiä. Greenpeace teki Xintangin kaupungissa Kiinassa tutkimuksen vuonna 2010 ja keräsi 21 saastunutta näytettä, joista 17 sisälsi raskasmetalleja (mm. elohopea, kupari, lyijy). Yhden näytteen kadmium määrä oli 128 kertaa suurempi kuin sallittu pitoisuus. Jo pelkästään Kiinassa 1,3 miljardia ihmistä juo teollisuuden saastuttamaa vettä.[4]

Vuonna 2012 American Chemical Society (ACS) mainitsi uutisjulkaisussa, että yksien farkkujen valmistus kuluttaa enemmän kuin 9000 litraa vettä (lähtien puuvillan kasvatuksesta valmiiksi tuotteeksi asti), noin puoli kiloa erilaisia kemikaaleja (väriaineet, apuaineet ja muut kemikaalit) sekä runsaasti energiaa (puuvillan kastelu ja tehdasprosessit). Vuosittain valmistetaan farkkuja noin kaksi miljardia kappaletta, joten veden, kemikaalien ja energian kulutus on valtavaa. Ympäristöystävällisyys nousee siten merkittäväksi kysymykseksi. Yleisesti koko tuotantoketju sisältää monia kestävän kehityksen haasteita, kuten esimerkiksi puuvillan kasvatus, veden ja energian kulutus, ympäristösaasteet sekä sosiaaliset ongelmat, kuten lapsityö.[5]

Näistä puuvillan kasvattaminen on erityisesti merkittävä tekijä ympäristövaikutuksissa, sillä viljelyssä käytetään paljon hyönteismyrkkyjä ja lannoitteita, jotka aiheuttavat ongelmia, kuten juomaveden, pohjavesien ja jokien saastuminen, kalojen myrkytys sekä ihmisille koituvat haitat. Vesistöille ongelma kemikaalien käytöstä on myös rehevöityminen eli vesikasvien ja levien kasvun

kiihtyminen korkean ravintoainepitoisuuden takia. Tämä vaikuttaa kaloihin ja kasveihin, sillä kun levää kertyy pinnalle tarpeeksi, auringon valoa pääsee pinnan alle vähemmän ja vähemmän, jolloin fotosynteesi häiriintyy ja veden happitasot laskevat.[6] Tämä taas johtaa muun muassa kalojen kuolemiin ja joidenkin lajien katoamiseen. Maanviljelijät altistuvat myrkyille pelloilla ja heille aiheutuu muun muassa akuutteja myrkytyksiä, kuten oksentelua ja päänsärkyä tai pidempiaikaisia terveyshaittoja, kuten keskittymishäiriöitä tai masennusta. Oma osansa puuvillalla on myös ilmaston lämpenemiseen, vaikka ei kovin suuri. Sen kasvatuksen arvioidaan aiheuttavan 0,3–1 % koko maailman kasvihuonepäästöistä. Lisäksi puuvillajätteen polttaminen nostaa hiilidioksiditasoja.[5]

Puuvillan kasteluun ja koko farkkukankaan valmistusprosessiin kuluu runsaasti vettä. Vaikka asumme niin kutsutulla sinisellä planeetalla, makea vesi ei ole itsestäänselvyys. Maapallon pinta-alasta noin 70 % on vettä, mutta makeaa vettä on vain 2–3 prosenttia. Siitäkin suurin osa on jäätiköissä, joten juomakelpoista vettä on vain noin 1 %.[7] Kehitysmaissa puhtaan veden pula on todellinen ongelma ja myös tekstiiliteollisuuden pitää miettiä omaa vesijalanjälkeään.[8]

Luonnonvarojen ehtyminen alkaa olla ongelma, jos halutaan ylläpitää nykyistä elintasoa. Yhteiskunta joutuu kierteeseen, kun kysyntä tuotteille jatkuvasti kasvaa ja siihen voidaan vastata vain lisäämällä tuotantoa, mikä taas kuluttaa luonnonvaroja entisestään. Täytyy siis keksiä uusia tapoja, miten valmistaa ja värjätä farkkukangasta ympäristöystävällisemmin.[8] Tähän tarpeeseen vastaa muun muassa Advanced Denim. Sveitsiläinen yritys Clariant esitteli vuonna 2013 palkitun ”Advanced Denim” -konseptin, jonka tarkoituksena oli viedä eteenpäin farkkukankaan valmistusta, mutta vähentämällä ympäristön kuormitusta. Prosessi, jolla farkkukangasta valmistetaan ja värjätään, on nimeltään Pad/Sizing-Ox. Advanced Denim -teknologian avulla veden kulutusta saadaan pienennettyä jopa 92 %, puuvillajätteen määrää jopa 62 %, energiaa säästyy jopa 30 % sekä yksi suurimmista hyödyistä on, että jätevettä ei synny lainkaan.[9]

Monet yritykset ovat ottaneet huomioon ympäristöystävällisyyden ja pyrkivät toimimaan kestävämmällä tavalla. Esimerkiksi Levi’s on tehnyt useampiakin hankkeita, joilla se pyrkii edistämään kestävää kehitystä. Vuonna 2014 yhtiö säästi vettä noin 12 miljoona litraa valmistamalla farkkuja kierrätetystä vedestä.[10]

2 Tyypillisimmät värjäysreagenssit

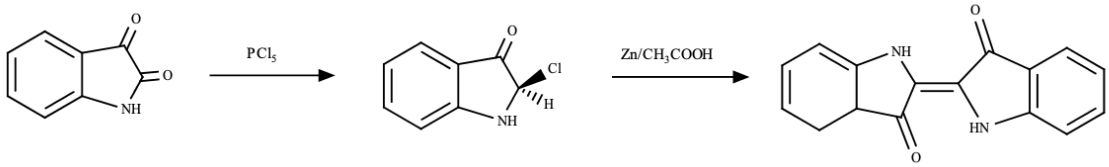
2.1 Indigo

Indigoa eristettiin aluksi *Indigofera tinctoria* -kasvien lehdistä, mutta ne sisälsivät väriä kuitenkin vain 2–4 %, jolloin lehtiä tarvittiin todella iso määrä indigovärin valmistukseen. Teollisen vallankumouksen aikana kysyntä indigolle kasvoi ja luonnollisen indigon eristys kasvista kävi kalliiksi ja saanto jäi liian pieneksi, joten alettiin kehittämään synteesiä indigon valmistukseen keinotekoisesti. [11]

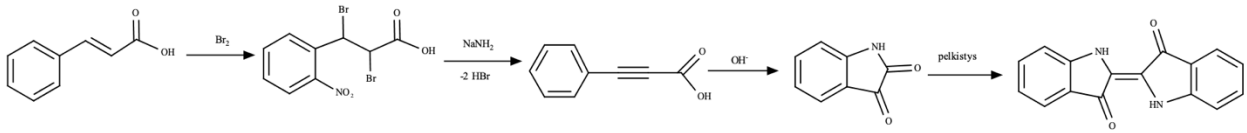
2.1.1 Indigon synteesi

Vuonna 1878 Adolf von Bayer kehitti ensimmäisen synteesireitin indigolle isatiinista, joka on esitetty kuvassa 1. Isatiinia käsitellään ensin pentakloorifosforilla, jolloin saadaan kloori liitettyä yhdisteeseen. Tämän jälkeen sitä käsitellään sinkillä ja etikkahapolla, jolloin saadaan indigo. Hän suunnitteli kaksi muutakin synteesireittiä: toinen kanelihaposta ja kolmas nitrobentsaldehydistä. Kanelihappoa ensin bromataan, jonka jälkeen välituotteen kautta päädytään isatiiniin. Tämä pelkistämällä saadaan indigo kuvan 2 mukaisesti. Nitrobentsaldehydi reagoi asetonin kanssa emäksisissä olosuhteissa, jonka jälkeen tapahtuu intramolekulaarinen nukleofiilinen hyökkäys ja rengas sulkeutuu. Tässä vaiheessa poistuu myös vettä. Lopulta saadaan indigo kuvan 3 mukaisesti.[11]

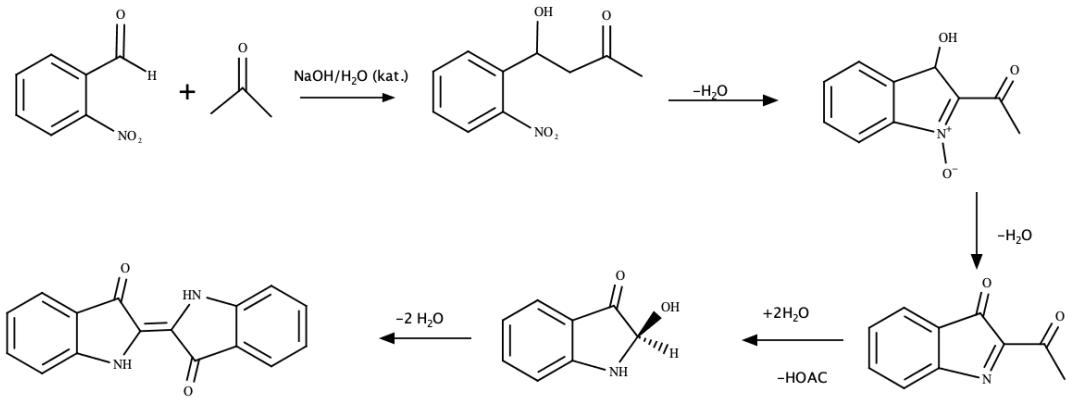
Kuitenkaan mitkään näistä eivät olleet taloudellisesti kannattavia isossa mittasuhteessa. Nykyäänkin käytetyn indigon synteesireitin BASF kehitti vuonna 1925 aniliinista kuvan 4 mukaisesti, jossa aniliini reagoi formaldehydin ja vetysyanidin kanssa, jolloin syanidiryhmä liittyy yhdisteeseen. Tämä reagoi natriumhydroksidin kanssa happamissa olosuhteissa, jolloin syanidiryhmä korvautuu happoryhmällä. Yhdistettä käsitellään tämän jälkeen natriumamidilla ja hapettamalla, jolloin saadaan indigo.[11]



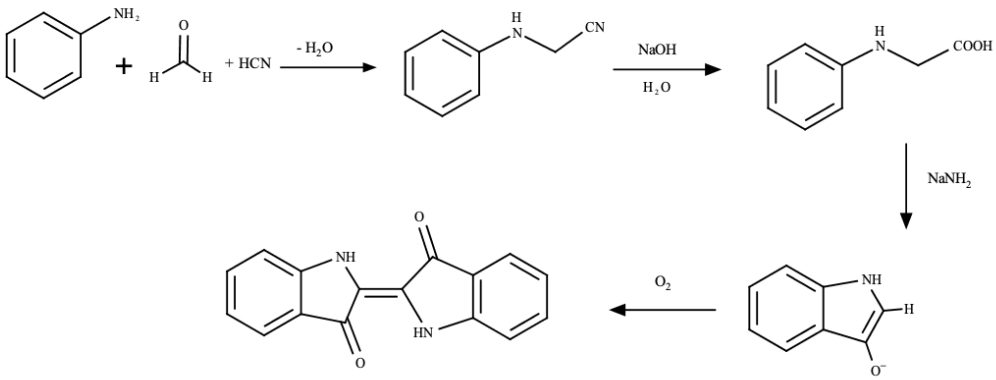
Kuva 1. Indigon synteesireitti isatiinista.



Kuva 2. Indigon synteesireitti kanelihaposta.



Kuva 3. Indigon synteesi 2-Nitrobentsaldehydistä.



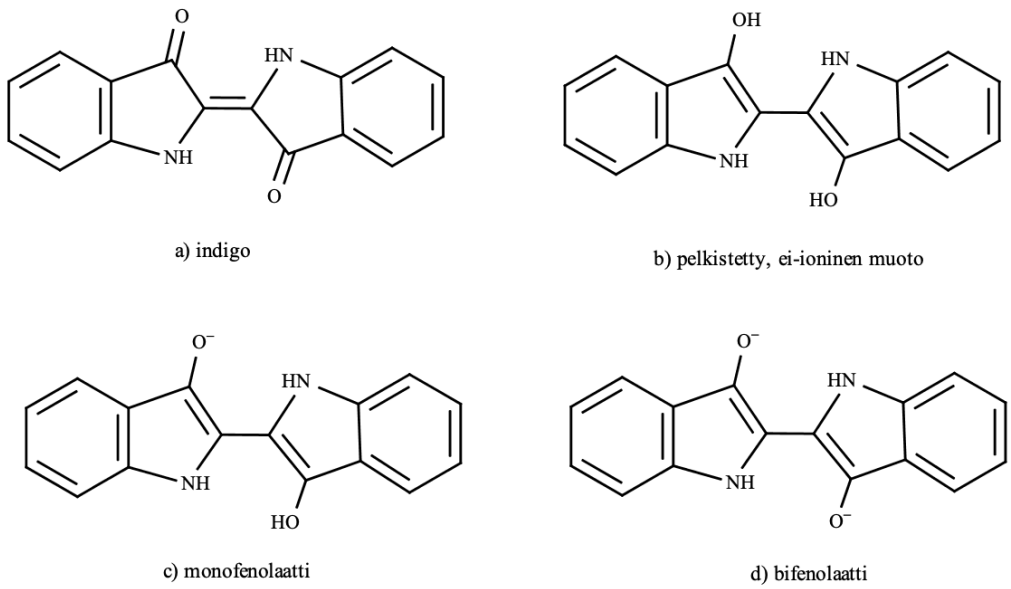
Kuva 4. Kaupallisen indigon synteesireitti aniliinista

2.1.2 Indigon ominaisuuksia

Indigo tunnetaan muun muassa nimellä Vat Blue 1 ja värin aallonpituus spektrissä on noin 420–450 nm, joten se on sinisen ja violetin välissä näkyvällä aallonpituudella.[11] Indigovärit eivät liukene veteen tai moniin orgaanisiin liuottimiin, mutta ne liukenevat muun muassa kloroformiin, nitrobentseeniin ja kylläiseen rikkihappoon. [12]

Indigo voi olla pH:sta riippuen neljässä eri muodossa kuvan 5 mukaisesti. Se on joko a) indigotiinimuodossa (indigo), b) pelkistetyssä ei-ionisessa muodossa, c) mono-fenolaattimuodossa tai d) bi-fenolaattimuodossa. Kaksi ensimmäistä muotoa esiintyvät, kun pH < 9–9,5. Mono-fenolaatti esiintyy pH-alueella 10–11,5. Bi-fenolaattimuotoa on vain hyvin korkeissa pH arvoissa (pH > 11,5). Indigotiinimuodolla (a), eli indigolla veteen liukenemattomassa muodossaan, ei ole yhtään affiniteettia puuvillaa kohtaan eikä myöskään rakenteella (b).[13]

Värjäyksen kannalta olennainen muoto on mono-fenolaatti (c), sillä siinä muodossa indigo kiinnittyy parhaiten kuituun. Siten värjäysastian pH on säädettävä sopivaksi natriumhydroksidilla. Jos pH nousee liikaa, indigo muuttuu bi-fenolaattimuotoonsa ja se ei enää kiinnity yhtä hyvin puuvillaan. Lisäksi liian korkea pH aiheuttaa hylkimistä kuidun ja värin välille, mikä taas johtaa pienempään imukykyyn. [13]



Kuva. 5 Leukoindigon eri muodot

2.1.3 Indigo jätevedessä

Värjäysprosessin jätevedet sisältävät usein värin jämiä, suoloja, liuottimia, sivutuotteita sekä happoja ja emäksiä. Jätevesi on värillistä ja sillä on korkea pH ja suolapitoisuus. Suolapitoisuus on ongelma ympäristölle, sillä se voi olla jopa myrkyllistä eläimille ja kasveille. Pitoisuutta voitaisiin pienentää käänteisosmoosilla, mutta prosessi on kallis, joten sen käyttö on vähäistä.

Indigoa sisältävää jätevettä voidaan puhdistaa biologisin ja fysiokemiallisin keinoin.[12] Fysiokemiallisia prosesseja ovat muun muassa kalvosuodatus, hyytelöittäminen/sakkauttaminen (eng. coagulation/flocculation), saostus, adsorptio, ionivaihto, ultraäänimineralisaatio, elektrolyysi, kemiallinen pelkistyminen ja hapettuminen, kun taas biologiset prosessit ovat aerobisia ja anaerobisia tai niiden yhdistelmiä. Ne voivat olla esimerkiksi jonkun bakteerin tai sienen käyttämistä veden puhdistuksessa. [14]

Biologiset prosessit puhdistavat jätevettä, mutta väriä ne eivät pysty poistamaan tehokkaasti, sillä värit ovat kemiallisesti stabiileja ja pystyvät vastustamaan mikrobiologisia hyökkäyksiä. Fysiokemialliset puhdistusmenetelmät poistavat väriä paremmin. Sakkauttaminen on yleinen prosessi indigovärin poistamisessa. Se poistaa värin tehokkaasti, mutta muodostunut lieju pitää erikseen puhdistaa. Alumiinisulfaatin $[Al_2(SO_4)]$ ja rauta(III)kloridin $(FeCl_3)$ käyttöä sakkausaineena on testattu.[12]

Muutamissa tutkimuksissa on myös huomattu, että indigovärin päätyminen jätevesiin aiheuttaa tietyissä eliöissä mutageenisiä tai akuutteja myrkyllisiä vaikutuksia, kuten *Salmonella Typhimurium* -bakteeriin ja *Scenedesmus quadricauda* - mikrolevään. Jos jätevesien indigoväripitoisuus on korkea, se voi olla genotoksista. [5]

2.2 Rikkivärit

2.2.1 Rikkivärien valmistus

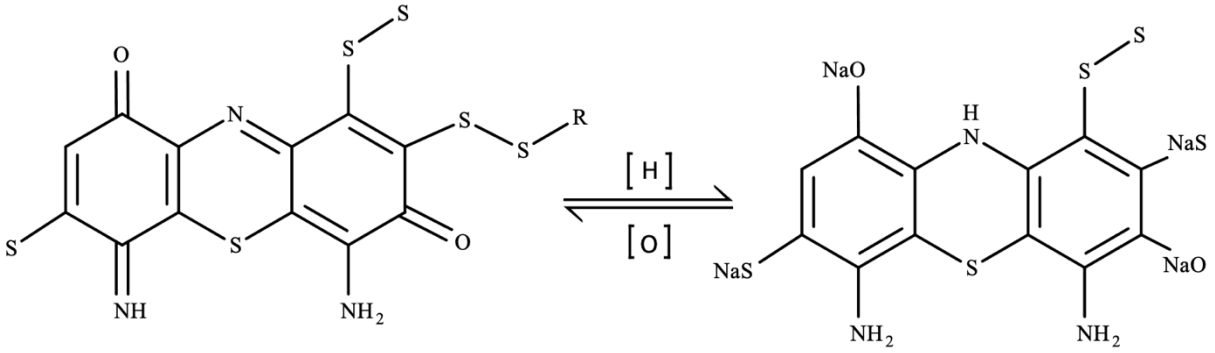
Rikkivärejä valmistettiin ensimmäisen kerran vuonna 1873 lämmittämällä orgaanista, selluloosaa sisältävää materiaalia, kuten puuvillajätettä, sahanpurua tai humusta emäksisten sulfidien ja

polysulfidien kanssa. Havaittiin kuitenkin, että nämä värit olivat tummia, hygroskooppisia, pahanhajuisia sekä myrkyllisiä.[15] Värien kehitys tehtiin pitkälti metodilla, jossa orgaanisia välituotteita tai mitä tahansa taloudellisesti saatavilla olevaa orgaanista materiaalia lämmitettiin rikin ja sulfidien kanssa refluksoiden ja toivottiin, että saataisiin värejä, joilla on hyviä ominaisuuksia, kuten väri, kiinnittymiskyky ja taloudellisuus. [16]

Alun perin, kun rikkivärejä alettiin valmistamaan, ei välttämättä edes tiedetty lähtöaineiden kemiallista rakennetta.[17] Tästä syystä, vaikka kaksi eri valmistajaa olisi aloittanut samoista lähtöaineista, todennäköisesti olisi saatu kaksi eri lopputulosta, koska tarkkaa kemiaa ei tiedetty.[16] Myöhemmin on alettu käyttämään sellaisia lähtöaineita, joiden rakenne tunnetaan. Joka tapauksessa, muodostuneen rikkivärin tarkkaa rakennetta ei vieläkään usein tiedetä, joten ne luokitellaan väri-indeksissä (eng. Colour Index) lähtöaineiden, reaktio-olosuhteiden sekä muutaman tärkeän ominaisuuden, kuten värin ja liukoisuuden avulla. Värien kehitys on ollut siis yritys- ja erehdys periaatteella. [17]

Nykyään tiedetään, että tiettyjä värejä voidaan valmistaa yhdistämällä rikkiä, sulfideja ja/tai polysulfideja erilaisten orgaanisten aromaattisten yhdisteiden kanssa korkeassa lämpötilassa.[15] Orgaaniset lähtöaineet ovat yleensä tunnettuja yhdisteitä, kuten bentseeni, naftaleeni tai difenyyli, joissa on ainakin yksi ryhmä seuraavista: nitro, nitroso, amino, substituoitu amino tai hydroksi.[14,17] Tarvittava rikkiyhdiste voi olla rikki itsessään, mutta on yleisempää, että se on jokin polysulfidi, kuten natriumpolysulfidi. Myös natriumsuldifi käy rikin lähteeksi.[17] Suurin osa näistä aineista on myrkyllisiä ja osa jopa karsino- tai mutageenisiä[15], joten värjäysprosessi sekä jätevesien puhdistus tulee miettiä tarkkaan, jotta toimittaisiin turvallisesti ja ympäristöystävällisesti.

Todennäköisesti tärkein ja tunnetuin rikkiväri on C.I. Sulphur Black 1 (C.I. No. 53185), jota myydään vuosittain noin 120 000 tonnia. Sitä valmistetaan sulamassareaktiolla (eng. fluid polysulphide melt reaction), jossa välituote ja rikkiyhdiste muodostavat koplausmassan. Sitä lämmitetään refluksoiden tai paineistetussa astiassa, jotta saadaan aikaan tionaatio.[17] Vaikka rikkivärien hapetuspelkistysreaktioita ei ole vielä tarkkaan määritelty, johtuen siitä, että tarkkaa kemiaa ei tiedetä, Sulphur Black 1:lle se voidaan esittää kuvan 6 mukaisesti.[18]



Kuva 6. Pelkistyminen ja hapettuminen C.I. Sulphur Black 1 –molekyylille.

2.2.2 Rikkivärien käyttö ja ominaisuuksia

Rikkivärejä käytetään yleensä selluloosatekstiilien värjäyksessä, mutta niitä voidaan käyttää myös esimerkiksi silkin tai paperin värjäämisen tietyissä rajoissa tai joidenkin nahkojen värjäykseen.[14] Rikkivärit ovat erityisen hyviä silloin, kun halutaan tummia värejä, hyviä kiinnittymisominaisuuksia (valon- ja pesunkestävyys) sekä taloudellisuutta.[16] Niitä voidaan myös käyttää monipuolisesti erilaisissa värjäysolosuhteissa. Tyypillisesti rikkiväreillä saadaan tummia sävyjä, kuten ruskea, sininen ja oliivi, mutta nykyään on saatavilla myös muutamia kirkkaampia värejä, kuten punainen ja vihreä.[18]

Rikkivärit, samoin kuin indigo, ovat luonnollisesti hapettuneessa muodossaan, jolloin ne ovat veteen liukenemattomia eivätkä tartu kuituun, joten ne vaativat myös pelkistyksen. Värin kiinnittyminen perustuu hapetus-pelkistysreaktioon, kuten indigollakin. Erona on kuitenkin, että indigo tarvitsee paljon energiaa pelkistyäkseen ja hapettuu hyvin nopeasti vain ilman vaikutuksesta, mutta rikkiväreillä asia toimii päinvastoin. Ne pelkistyvät hyvin miedoillakin pelkistimillä, mutta vaativat vahvan hapettimen.[18] Rikkiväreissä on kaksi aktiivista funktionaalista ryhmää: tioliryhmä, joka saa värin kiinnittymään kuituun muodostaessaan vetysidoksia selluloosaan sekä kinoniryhmä, jonka avulla väri kehittyy oikeanlaiseksi pelkistyneestä leuko-muodosta.[8]

Rikkivärien hyvä ominaisuus on myös, että ne pysyvät pidempään stabiilina pelkistyneessä muodossaan kuin indigo, jolloin niiden liukoisuus säilyy kauemmin ja ne voivat kiinnittyä syvemmin puuvillakuituun värjäyksen aikana.[18] Värjäyksestä tulee siten tehokkaampaa ja veden kulutusta voidaan vähentää merkittävästi.[19]

Hyvät kiinnittymisominaisuudet, kuten valon ja pesunkestävyys selittyvät lukuisilla sidoksilla, joita muodostuu värin ja selluloosan välille, sillä muodostuneet molekyylit ovat isoja ja niillä on polymeerimäistä luonnetta. Rikkivärit ovat saman tyyppisiä kuin suoraväriaineet, joilla on affiniteettia puuvillaa kohtaan. Tästä johtuen värjäyksellä saadaan syviä sävyjä melko lyhyillä kyllästysajoilla. Yleensä tarvitaan 1–2 väriallasta ja sopiva värjäysaika on 4–10 sekuntia. Värjäyksen jälkeen väriaine kiinnitetään hapettamalla se sopivan kemikaalin avulla.[18]

Olosuhteet värjäykseen ja hapettamiseen tulee olla sopivat ja niitä tulee monitoroida jatkuvasti. Muun muassa pitää seurata lämpötilaa, pH:ta, pelkistymisastetta (mV) sekä liuosten lisäämistä, jossa huomioidaan konsentraatio ja nopeus, jolla liuosta lisätään. Olosuhteiden tulee pysyä vakiona koko värjäyksen ajan. Usein virheet olosuhteissa huomataan vasta lopussa, jolloin on myöhäistä tehdä korjauksia.[18]

Värjäysaltaaseen tarvitaan väriaine, pelkistin, emäs, joka nostaa pH:n oikealle tasolle (pH 11,5–12,5) sekä apuaineita, kuten kostutusaine, joka auttaa pitämään tekstiilin kosteana vähentämällä veden pintajännitystä ja hajottava aine, joka puolestaan estää liukenemattomien partikkeleiden kasautumista ja yhdistymistä. Hapetusaltaaseen tarvitaan hapetin ja jokin kemikaali, jonka avulla pH säädetään sopivaksi. Se on joko orgaaninen happo (usein etikkahappo), jos tarvitaan happamat olosuhteet tai natriumkarbonaatti emäksisiin olosuhteisiin.[18]

2.2.3 Rikkivärit jätevedessä

Ongelmatonta rikkiväreillä värjääminen ei ole. Esimerkiksi jätevesien puhdistus ei ole helppoa, sillä värit ovat synteettisiä ja niissä on monimutkaisia aromaattisia rakenteita, joten ne ovat stabiileja ja vaikea biohajottaa. Tekstiiliteollisuus käyttää monia erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia reagensseja, ja väreillä sekä metalleilla voi olla suoria ja epäsuoria myrkyllisiä vaikutuksia ihmiseen. Ne voivat aiheuttaa esimerkiksi kasvaimia, syöpää ja erilaisia allergioita. Lisäksi ne vaikuttavat ympäristössä muun muassa levien ja bakteerien kasvuun.

Noin 10–40 % rikkiväreistä kulkeutuu jäteveden mukana sisältäen kiinnittymätöntä väriainetta, orgaanisten aineiden jämiä sekä korkeissa pitoisuuksissa sulfideja (1,06–1,40 g/l) ja epäorgaanisia suoloja, kuten natriumtiosulfaattia (284–311 g/l). Natriumtiosulfaatti, joka on vahva hapetin, vapauttaa vetysulfidikaasua ja rikkidioksidia. Vapautunut vetysulfidi on hengenvaarallista ja se

aiheuttaa myös jätevesisysteemien korroosiota, korkeaa pH:ta jätevesissä ja tuhoa puhdistuslaitoksille, joten yksi tärkeimmistä tavoitteista rikkivärijätevesien käsittelyssä on saada sulfidit pois. [14]

Toinen tärkeä asia, mitä jätevedestä halutaan poistaa, on väri, joka jää selkeästi näkymään veteen. Tämä voidaan tehdä joko tuhoamalla värimolekyylit kokonaan tai konsentroimalla väri liejuksi, joka voidaan kerätä pois. Jätevettä käsitellään fysiokemiallisesti ja biologisesti, kuten indigovärin tapauksessa. Näiden prosessien tärkeimmät tavoitteet ovat poistaa hiilipitoiset materiaalit, stabilisoida jäte ja poistaa fosfori jätevedestä.[14]

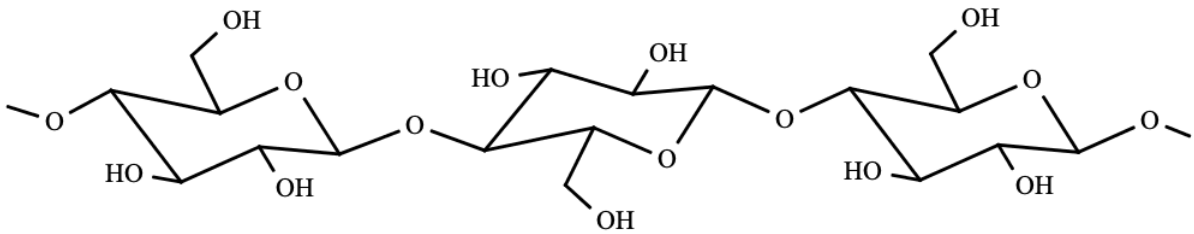
99,5 % Sulphur Black 1 väristä saadaan poistettua sakkauksella, kun käytetään 0,15 mg/l rauta(III)sulfaattia ($Fe_2(SO_4)_3$) ja 0,1 mg/l kalsiumhydroksidia ($Ca(OH)_2$). Väriä voidaan poistaa melko tehokkaasti myös otsonikäsittelyllä. Aktiivihiili sitoo tehokkaasti orgaanisia aineita, mutta sen käyttö ei toimi hyvin rikkiväriaineiden värin poistoon, sillä vain hieman yli 40 % väristä saadaan poistettua. Osuutta voitaisiin kasvattaa lisäämällä aktiivihiilen määrää, mutta se kävisi taloudellisesti kalliiksi.[14]

Vihreämpiä tapoja rikkivärjäykselle on kehitetty ja tutkittu, mutta rikkivärien käyttö selluloosakuidulle natriumsulfidin toimiessa pelkistimenä on yhä perinteinen ja halpa värjäysmenetelmä. Natriumsulfidin voisi korvata esimerkiksi glukoosilla, hydrosulfiitilla tai natriumditioniitilla, mutta näillä kemikaaleilla tulokset eivät vastanneet täysin haluttuja, sillä esimerkiksi värisävyjen vaihtumista ja heikkoa kiinnittymistä selluloosaan havaittiin.[20] Natriumditioniitti ei olisi muutenkaan hyvä korvaava vaihtoehto, sillä sen käytössä on omat ongelmansa, kuten todettu aiemmin. Väriaineen kemiallisen koostumuksen muokkaaminen, sulfididerivaattien minimoiminen väriaineessa sekä glukosidien käyttäminen pelkistimenä on mahdollistanut sen, että rikkivärejä voidaan pitää turvallisena ja ympäristölle ystävällisenä vaihtoehtona. [18]

3 Farkkukankaan värjäysmenetelmät

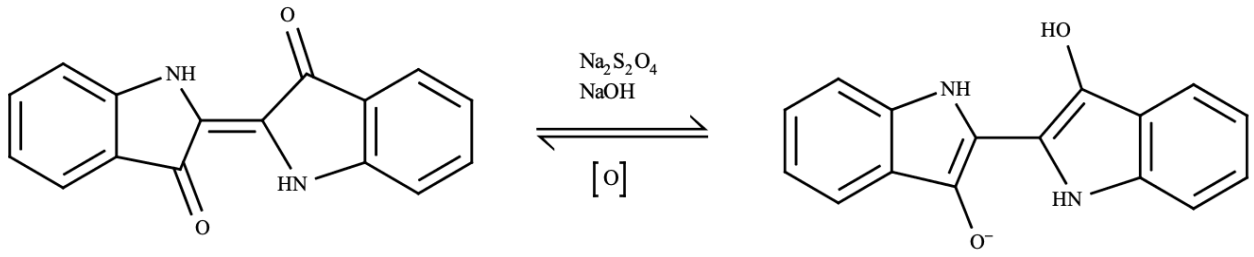
3.1 Perinteinen indigovärjäys

Farkkukankaan valmistus alkaa valkoisesta puuvillasta ja sen värjäyksestä eri kemikaaleilla, jotta saadaan aikaiseksi indigon sininen väri. Puuvilla on noin 95 prosenttisesti selluloosaa, joka on glukoosipolymeeri.[10] Se koostuu β-glukoosiyksiköistä, jotka sitoutuvat toisiinsa 1,4-glykosidisidoksilla (C–O–C).[21] Jokainen glukoosiyksikkö sisältää kolme OH-ryhmää, jotka voivat muodostaa vetysidoksia viereisten yksiköiden kanssa. Näiden intermolekulaaristen vuorovaikutusten ansiosta puuvilla on tarpeeksi kestävää, jotta siitä voidaan valmistaa tekstiilejä.[1] Selluloosan rakenne on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Selluloosan polymeerirakenne

Perinteinen farkkukankaan valmistusprosessin tuotantolinja on jopa 800 metriä pitkä ja prosessissa käytetään useita esivalmistelu-, värjäys-, ja pesuastioita. Kun värjäys aloitetaan, indigo on veteen liukenemattomassa muodossa, jolloin se ei pysty kiinnittymään kuituun.[22] Molekyylit pitää erottaa, jotta indigosta saataisiin vesiliukoinen leukomuoto.[13] Tämä tapahtuu pelkistämällä kaksoissitoutunut happi natriumditioniitilla ($Na_2S_2O_4$) kuvan 7 mukaisesti emäksisissä olosuhteissa, jolloin indigo saa negatiivisia varauksia ja molekyylit alkavat hylkiä toisiaan. Tämän seurauksena indigo muuttuu vesiliukoiseen leukomuotoonsa.[22]



Kuva 7. Indigon pelkistys ja hapetus

Pelkistyneessä muodossa indigo muuttuu keltaiseksi. Kun indigo on saatu vesiliukoiseksi, se pystyy tunkeutumaan kuidun rakenteeseen.[1] Sopiva upotusaika värjäysastiassa on 20-30 sekuntia, jonka jälkeen kuitua hapetetaan värjäysastioiden välillä noin 2 minuuttia[2], jolloin se hapettuu ilman hapen vaikutuksesta takaisin alkuperäiseen muotoonsa, sen väri muuttuu taas siniseksi ja indigo jää kiinni kuidun sisälle. Jokaisen värjäysastian kohdalla indigoa jää kuituun kiinni hieman enemmän, mutta koska värin imeytyminen kuituun on hyvin hidasta, tarvitaan jopa 10 värjäysastiaa.[22]

Prosessin lopussa on vielä useampi pesuastia, jotta saadaan pestyä käytetyt kemikaalit pois. Prosessissa syntyy paljon jätevettä, joka sisältää muun muassa sulfaatteja. Perinteinen farkkukankaan värjäysmenetelmä siis käyttää todella paljon vettä ja energiaa, siihen tarvitaan noin 15-20 eri upotusastiaa sekä vahvoja kemikaaleja.[22] Värjäysaltaan liuos sisältää natriumditioniittia 1,5 g/l, natriumhydroksidia (27 m-%) 5 ml/l sekä varastoliuosta 62,5 ml/l. Varastoliuos taas sisältää indigoa 80 g/l, hajauttavaa ainetta 4g/l, kostutusainetta 1g/l, natriumhydroksidia (27 m-%) 130 ml/l sekä natriumditioniittia 60 g/l.[2]

Natriumditioniitti on perinteisessä värjäysmenetelmässä hyvä, ja itseasiassa tällä hetkellä paras pelkistin kyyppiväreille (eng. vat dyes) johtuen sen halvasta hinnasta ja hyvistä ominaisuuksista, sillä pelkistys ja värjäys tapahtuvat hyvin nopeasti. Se kuitenkin reagoi nopeasti ilman hapen kanssa ja indigon pelkistymisaste pienenee, joten ainetta tulee lisätä värjäysastiaan jatkuvasti.[11] Lisäksi natriumditioniitin säilytyksessä on haasteita, sillä se hapettuessaan aiheuttaa palo- ja terveysriskejä.[23]

Vaikka natriumditioniitti on eniten käytetty pelkistin värjäysprosessissa, se ei silti ole ympäristön kannalta paras mahdollinen vaihtoehto. Aineen hapettumisessa muodostuu sulfaatti-, sulfiitti-, sekä tiosulfaatti-ioneja, jotka myrkyllisyyden lisäksi aiheuttavat korroosiota ja siten aiheuttavat haittaa ympäristölle. Lisäksi natriumditioniitti vaikuttaa jäteveden puhdistuksessa aerobisiin prosesseihin ja myrkyllistä vetysulfidia H_2S voi muodostua jäteveden sulfaateista.[23]

3.2 Ympäristöystävällisempi värjäys

Advanced denim -teknologiassa väreinä käytetään rikkivärejä indigon sijaan.[22] Pad/Sizing-Ox prosessissa tarvitaan vain yksi värjäysastia, koska rikkivärit kiinnittyvät puuvillaan paljon paremmin kuin indigo[11]ja niiden käyttö mahdollistaa sen, että kaikkia perinteisiä valmistusvaiheita ei tarvitse tehdä. Kuten indigovärjäyksessä ensin väri pelkistetään, mutta käyttäen sokeripohjaista pelkistintä. Pelkistetty vesiliukoinen väri on keltaista, kuten myös indigolla.[22] Kuitu kyllästetään vesiliukoisella värillä ja sen jälkeen väri hapetetaan ja liimataan (eng. sizing) samassa astiassa. Väriaine voidaan tehdä täysin liukenemattomaksi ja stabiiliksi käyttämällä kationista kiinnitysainetta (eng. cationic fixing agent), jolla väri saadaan kiinnittymään kuituun hyvin. Kationinen käsittely voidaan tehdä johtuen rikkivärien tioliryhmistä. Tioliryhmän ionisen luonteen vuoksi värin ja kuidun välille muodostuu vahva ionisidos kationisen aineen avulla (eng. bi-reactive cationic agent). Selluloosassa ja rikkivärimolekyylin tioliryhmissä on negatiivisia varauksia, jolloin positiivinen kationinen aine liittää värin ja selluloosan ionisidoksilla yhteen. [18]

Rikkivärit voidaan tehdä vesiliukoisiksi miedommilla pelkistimillä, mutta tarvitaan silti vahvat hapetusolosuhteet, jotta väri kehittyy ja kiinnittyy kuituun. Prosessin avulla säästetään vettä jopa 92 %, energiaa 25 %, syntyy 60 % vähemmän puuvillajätettä eikä ollenkaan jätevettä, minkä vuoksi Pad/Sizing-Ox on erittäin ympäristöystävällinen. [8]

Perinteisen värjäysmenetelmän yksi iso huoli on aniliini, jota käytetään synteettisen indigon valmistuksessa. Aniliini jää indigopigmenttiin kiinni, jolloin se on vaikea pestä kankaasta pois. Se voi aiheuttaa muun muassa ihoallergioita ja vahingoittaa tärkeitä elimiä. Lisäksi aniliinille altistuminen on linkitetty myös syöpään. Se vaikuttaa vesiekosysteemeihin, sillä aniliinia sisältävää jätevettä päätyy ympäristöön tonneittain. Sveitsiläinen yritys Archroma värjää farkkukangasta uudenlaisella indigovärillä, joka ei sisällä aniliinia. Myös Pad/Sizing-Ox on aniliinivapaa värjäysmenetelmä, sillä siinä käytetään rikkipohjaisia värejä eikä indigoa. [24]

4 Tulevaisuuden vaihtoehtoja

Puuvillan kasvatuksesta aiheutuu monia haasteita, sillä se vaatii paljon vettä ja kemikaaleja. On jo tutkittu puuvillan korvaamista jollain toisella materiaalilla, joka pärjäisi vähemmällä hoidolla. Yksi

mahdollisuus on esimerkiksi puukuitu. Jyväskyläläinen yritys Spinnova kehittää materiaalia, joka on valmistettu puusta tai jätteestä. Spinnovan kuitu on täysin luonnonmukaista ja biohajoavaa eikä sisällä mikromuoveja. Lisäksi se on kemikaalivapaata, käyttää vettä 99,5 % vähemmän kuin puuvillan koko elinkaari (kasvatuksesta tuotantoon), hiilidioksidipäästöt on minimoitu sekä se on täysin kierrätettävää.[25]

Myös perinteisessä värjäysprosessissa käytettyjen kemikaalien korvaamista ympäristöystävällisemmillä vaihtoehdoilla tulee pohtia. Esimerkiksi natriumditioniitin korvaamista muilla pelkistimillä on tutkittu, mutta vielä ei ilmeisesti ole löydetty tarpeeksi tehokasta vaihtoehtoa, joka olisi teknisesti ja taloudellisesti kannattava.[12] On kokeiltu muun muassa indigon pelkistystä sähkökemialla, bakteereilla, asetolilla, hedelmäuutteilla sekä glukoosilla.[26]

Sähkökemian käyttäminen pelkistimenä mahdollistaisi kemikaalien vähentämisen, mutta sähköenergian tarve ja elektrodien suuret pinta-alat tuottavat haasteita. Asetolin, joka kuuluu α-hydroksiketoneihin, redox-potentiaali on -810 mV, joka riittäisi pelkistämään indigon, jonka pelkistymispotentiaali on pienempi kuin -700 mV. Kuitenkin sen pelkistämisnopeus todettiin liian pieneksi ja reaktiosta aiheutui paha haju. Bakteerisen pelkistyksen mekanismia ei tarkkaan tiedetä, mutta on havaittu, että sillä voitaisiin pelkistää indigoa. Hedelmäuutteiden ongelma on, että epäjohdonmukaisuus materiaalin koostumuksessa voi haitata pelkistämisen tehokkuutta, vaikka materiaalina ne olisivatkin ympäristöystävällisiä.

Näistä pelkistimistä tehokkain on ollut glukoosi. Glukoosin ja NaOH:n yhdistelmä korkeassa lämpötilassa tuotti stabiilin värjäysolosuhteen ja sokerin redox-potentiaali oli tarpeeksi negatiivinen, jotta indigo pysyi pelkistyneessä muodossaan.[26] Glukoosin hyötyjä on, että se on halpaa, ympäristöystävällistä, myrkytöntä ja biohajoavaa. Kuitenkin indigon kiinnittymisaste on jonkin verran pienempää, kun käytetään glukoosia pelkistimenä, sillä indigo kiinnittyy parhaiten matalassa lämpötilassa, kun taas glukoosin käytössä tarvitaan korkea lämpötila. Täten indigo ensin pelkistetään glukoosilla korkeassa lämpötilassa ja sen jälkeen värjätään kuitu huoneenlämpötilassa. Natriumditioniittia ei voida vielä täysin korvata glukoosilla, mutta on arvioitu, että hieman yli puolet voitaisiin korvata sokeripohjaisilla pelkistimillä, mikä vähentäisi sulfaatti- ja sulfiitti-ionien konsentraatiota jätevesissä.[26]

5 Yhteenveto

Puuvillakuidun värjäämiseen käytetään yhä eniten synteettistä indigoa ja rikkivärejä. Perinteisen indigovärjäyksen suosiosta huolimatta, värjäysprosessista aiheutuu erilaisia haittoja niin ihmisille kuin ympäristöllekin, kuten vesistöjen saastuminen ja saastuneen veden käyttäminen. Indigovärjäyksessä käytetyin pelkistin, natriumditioniitti, on pelkistimenä erittäin hyvä, mutta sen vaikutuksia ympäristöön on jouduttu pohtimaan ja kehittämään myös vaihtoehtoisia pelkistysmenetelmiä.

Sekä indigon että rikkivärien tapauksessa jätevesien puhdistus on tärkeää ja parempia puhdistuskeinoja tulee kehittää jatkuvasti. Värit joko sisältävät tai niiden jatkoreaktiot tuottavat haitallisia aineita, joita ei ole hyvä päästää ympäristöön. Prosessissa syntyvän jäteveden ja siihen liuenneiden haitallisten aineiden määrä on niin suuri, että on haluttu kehittää ympäristöystävällisempiä menetelmiä farkkukankaan värjäykselle. Yksi näistä on Pad/Sizing-Ox, jossa on onnistuttu vähentämään veden kulutusta ja eliminoimaan jäteveden syntyminen. Loppujen lopuksi tekstiiliteollisuuden on keksittävä ympäristöystävällisempiä tapoja myös värin pelkistykseen, sillä maailmanlaajuinen ekologinen tietoisuus ja ympäristösäädökset ovat tulleet ja varmasti tulevat olemaan tiukempia monissa maissa.[23]

Lähdeluettelo

1. Annapoorani, S. G., Introduction to denim. Teoksessa: Muthu, S. S. (toim.), *Sustainability in Denim*, Woodhead Publishing, Bharathiar University, Coimbatore, India, 2017, ss. 1–26.
2. Choudhury, A. K. R., Environmental impacts of denim washing. Teoksessa: Muthu, S. S. (toim.), *Sustainability in Denim*, Woodhead Publishing, Goverment College of Engineering and Textile Technology, Serampore, India, 2017, ss. 49–81.
3. McGovern, S. ja Dowding, T. J., Sustainable Cotton & Gap Inc.: A Case Study, 10.
4. Periyasamy, A. P. ja Militky, J., Denim processing and health hazards. Teoksessa: Muthu, S. S. (toim.), *Sustainability in Denim*, Woodhead Publishing, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Rebublic, 2017, ss. 161–196.
5. Amutha, K., Environmental impacts of denim. Teoksessa: Muthu, S. S. (toim.), *Sustainability in Denim*, Woodhead Publishing, Bharathiar University, Coimbatore, India, 2017, ss. 27–48.
6. Periyasamy, A. P.; Wiener, J. ja Militky, J., Life-cycle assessment of denim. Teoksessa: Muthu, S. S. (toim.), *Sustainability in Denim*, Woodhead Publishing, Technical University of Liberec, Liberec, Czech Rebublic, 2017, ss. 83–110.
7. Puhdas vesi – tuote, jota kaikki janoavat - LUT, https://www.lut.fi/opiskelu/opiskelu-lutissa/ilmiot/puhdas-vesi-tuote-jota-kaikki-janoavat (10.2.2022).
8. A new concept for sustainable denim production, Engineer Live, https://www.engineerlive.com/content/new-concept-sustainable-denim-production (7.2.2022).
9. Clariant Presents Eco-Advanced Solutions for Exciting Effects at Denim by Premiere Vision 2013, https://www.clariant.com/en/Corporate/News/2013/05/Clariant-Presents-EcoAdvanced-Solutions-for-Exciting-Effects-at-Denim (7.2.2022).
10. McLoughlin, J.; Hayes, S. ja Paul, R., Cotton fibre for denim manufacture. Teoksessa: Paul, R. (toim.), *Denim*, Woodhead Publishing, Manchester Metropolitan University, Manchester UK; Hohenstein Institut für Textilinnovation gGmbH, Boennigheim, Germany, 2015, ss. 15–36.
11. Chavan, R. B., Indigo dye and reduction techniques. Teoksessa: Paul, R. (toim.), *Denim*, Woodhead Publishing, Institute of Technology for Textile, Garment and Fashion Desing, Bahir Dar, Ethiopia, 2015, ss. 37–67.
12. Buscio, V. ja Gutiérrez-Bouzán, C., Chemicals and effluent treatment in indigo denim processes. Teoksessa: Muthu, S. S. (toim.), *Sustainability in Denim*, Woodhead Publishing, Universitat Politécnica de Catalunya-BarcelonaTech (UPC), Terrassa, Spain, 2017, ss. 235–255.
13. Chakraborty, J. N. ja Chavan, R. B., Dyeing of denim with indigo, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, **2004**, *29*, 100–109.

14. Nguyen, T. A. ja Juang, R.-S., Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, *219*, 109–117.
15. Domingo, M. J.; Blanquera, J. M. ja Garcia, Y., New sustainable range of sulfur dyes for textile and paper dyeing, WO2013007358A1, 17.1.2013.
16. Aspland, J. R., Practical application of sulfur dyes, 1992.
17. Cote, P. N.; Domingo, M. J.; Lan, X. ja Shakhnovich, A. I., Sulphur dyes, EP0741168B1, 16.6.1999.
18. Sanchez, M., Dyeing of denim yarns with non-indigo dyes. Teoksessa: Paul, R. (toim.), *Denim*, Woodhead Publishing, Archroma, Castellbisbal, Spain, 2015, ss. 107–157.
19. Paul, R., Denim and jeans: An overview. Teoksessa: Paul, R. (toim.), *Denim*, Woodhead Publishing, Hohenstein Institut für Textilinnovation gGmbH. Boennigheim, Germany, 2015, ss. 1–11.
20. Nguyen, T. A.; Fu, C.-C. ja Juang, R.-S., Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads, *Chemical Engineering Journal*, **2016**, *304*, 313–324.
21. Altaner, C. M.; Thomas, L. H.; Fernandes, A. N. ja Jarvis, M. C., How Cellulose Stretches: Synergism between Covalent and Hydrogen Bonding, *Biomacromolecules*, **2014**, *15*, 791–798.
22. Archroma, Archroma ADVANCED DENIM, https://www.youtube.com/watch?v=tnXjYAAzxfw (7.2.2022).
23. Meksi, N.; Ben Ticha, M.; Kechida, M. ja Mhenni, M. F., Using of ecofriendly α-hydroxycarbonyls as reducing agents to replace sodium dithionite in indigo dyeing processes, *Journal of Cleaner Production*, **2012**, *24*, 149–158.
24. Archroma breaks new ground with new aniline-free* indigo for denim, https://www.archroma.com/press/releases/archroma-breaks-new-ground-with-new-aniline-free-indigo-for-denim, Archroma (11.2.2022).
25. Spinnova, https://spinnova.com/ (11.3.2022).
26. Saikhao, L.; Setthayanond, J.; Karpkird, T.; Bechtold, T. ja Suwanruji, P., Green reducing agents for indigo dyeing on cotton fabrics, *Journal of Cleaner Production*, **2018**, *197*, 106–113.