



**LAMPAANVILLAKUITUJEN PINTAOMINAISUUDET JA
KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET VEDENPUHDISTUKSESSA**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2022

Aino-Maria Kovalainen

Tarkastaja: TkT Tiina Rissanen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Aino-Maria Kovalainen

Lampaanvillakuitujen pintaominaisuudet ja käyttömahdollisuudet vedenpuhdistuksessa

Kemiantekniikan kandidaatintyö

39 sivua, 3 kuvaa, 3 taulukkoa ja 1 liite

Tarkastaja: TkT Tiina Rissanen

Avainsanat: lampaanvilla, adsorptio, jätevilla, villakuidut, keratiini, öljyn puhdistus adsorptiolla, metalli-ionien erotus adsorptiolla

Lampaanvillan merkitys tekstiilituotannossa on laskenut valtavasti tekokuitujen yleistyessä. Tämä on yksi syy, jonka takia kotimaisen villan merkitys on vaihtunut arvostetusta materiaalista lihatuotannon sivutuotteeksi, joka pääty melko suurella todennäköisyydellä poltettavaksi tai jätteeksi kaatopaikalle. Uusiutuvien luonnonvarojen ja kestävyysajattelun yleistyessä on villan ainutlaatuiset ominaisuudet otettu uudelleen tarkasteluun. Viimeaikaiset tutkimukset osoittavat, että villajätteelle on olemassa myös tekstiiliteollisuuden perinteisistä käyttökohteista poikkeavia sovelluskohteita.

Villakuidun ominaisuuksien ansiosta sitä on hyödynnetty onnistuneesti erilaisissa teknisissä sovelluksissa. Yksi näistä käyttökohteista on villan hyödyntäminen adsorbenttimateriaalina vedenpuhdistuksessa. Villan rakenne antaa sille kyvyn sitoa itseensä erilaisia vedenhaitta-aineita, metalleja, öljyä ja orgaanisia yhdisteitä esimerkiksi jätevesistä tai vesistöistä. Ominaisuuksiensa ansiosta lampaanvilla tarjoaa uusiutuvan, ekologisen ja edullisen materiaalin vedenpuhdistukseen. Tässä kirjallisuustyössä kartoitetaan lampaanvillan rakenteellisia ja kemiallisia pintaominaisuuksia sekä tarkastellaan villan soveltuvuutta adsorbentti-

materiaaliksi. Tämän perusteella voidaan arvioida suomalaisen jätevillan hyödyntämismahdollisuuksia vedenpuhdistuksessa.

Olemassa olevista käyttökohteista erityiseen tarkasteluun valittiin öljyn ja metalli-ionien erotus. Näissä sovelluksissa lampaanvilla on onnistuttu käyttämään adsorbenttimateriaalina joko sellaisenaan tai muokattuna. Kemiallisella ja fyysisellä muokkauksella havaittiin olevan adsorptiokapasiteettia parantavia vaikutuksia, minkä takia villan muokkausta voidaan pitää kannattavana. Adsorptiokapasiteettiin kuitenkin vaikuttavat useat tekijät kuten, käytetty muokausmenetelmä, erotettavan aineen ominaisuudet ja vallitsevat olosuhteet.

Lampaan alkuperällä ja kasvatusmaalla ei ole havaittu olevan vaikutusta itse villakuitujen kemialliseen koostumukseen, jonka ominaisuudet mahdollistavat lampaanvillan käytön adsorbenttinä. Tämän perusteella myös suomalaisen lampaanvillan voidaan olettaa soveltuvan adsorbenttimateriaaliksi. Tutkimusta villan adsorptiokyvyistä tulisi kuitenkin pyrkiä kehittämään edelleen, jotta jo olemassa olevia puhdistusmekanismeja voitaisiin toteuttaa suuremmassa mittakaavassa. Myös suomalaisen lampaanvillan ominaisuuksien selvittäminen ja kokeellinen tutkiminen olisi tärkeää, jotta voidaan varmistaa tämän soveltuvuus vedenpuhdistukseen.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Johdanto | 7 |
| 2 | Lampaanvilla Suomessa..... | 8 |
| 2.1 | Suomalainen lampaanvillantuotanto | 8 |
| 2.1.1 | Lampaanvillan kerintä ja puhdistaminen | 9 |
| 2.2 | Suomen villantuotannon ongelmia..... | 10 |
| 3 | Jätevilla: sivutuotteesta jätteeksi | 11 |
| 3.1 | Jätevillan syntyminen..... | 11 |
| 3.1.1 | Jätevillan käsittely ja lainsäädäntö | 12 |
| 3.2 | Jätevillan mahdollisuudet..... | 13 |
| 4 | Lampaanvillakuitujen ominaisuudet | 14 |
| 4.1 | Villakuitujen rakenne | 15 |
| 4.1.1 | Villakuitujen kemiallinen koostumus..... | 16 |
| 4.2 | Villakuitujen pinta- ja rakenneominaisuudet | 17 |
| 5 | Lampaanvillan potentiaaliset käyttökohteet vedenpuhdistuksessa adsorbenttimateriaalina | 19 |
| 5.1 | Adsorption käyttö vedenpuhdistusta | 20 |
| 5.2 | Lampaanvillan soveltuvuus adsorbenttimateriaaliksi | 21 |
| 5.2.1 | Metalli-ionien adsorptio | 22 |
| 5.2.2 | Öljyvuotojen puhdistus | 23 |
| 6 | Lampaanvillan muokkaaminen ja sen vaikutus tämän ominaisuuksiin | 24 |
| 6.1 | Villan jauhaminen ja sen vaikutukset | 24 |
| 6.2 | Villan kemiallinen muokkaaminen ja sen vaikutukset..... | 25 |
| 6.3 | Koottuja tutkimuksia ja vertailua villakuitujen muokkaamisen vaikutuksesta villan adsorptio-ominaisuuksiin | 26 |
| 7 | Johtopäätökset..... | 30 |
| | Lähteet..... | 32 |

Liitteet

1 Johdanto

Kiertotalous on yksi vahvimista trendeistä tämän päivän yhteiskunnassa ja sitä halutaan tuoda yhä enemmän osaksi niin teollista kuin arkipäiväistäkin toimintaa. Kiertotalouteen kuuluvat keskeisesti materiaalien optimaalinen käyttö, hävikin välttäminen ja luonnonvarojen säilyttäminen, joiden avulla voidaan ylläpitää resurssitehokasta toimintaa niin palveluiden tuotannossa kuin kulutuksessa. Kestävän kehityksen myötä mahdollistetaan nykyisille ja tuleville sukupolville hyvät elämisen mahdollisuudet. (Sitra 2018.) Joskus osana kiertotalouden edistämistä voidaan löytää uusia ratkaisuja tai käyttömahdollisuuksia hukkaan meneville materiaaleille. Lampaanvillan nykyistä resurssitehokkaammasta hyödyntämisestä voitaisiin tehdä yksi kiertotaloutta edistävä toimintatapa.

Suomessa oli vuonna 2021 noin 131 000 lammasta, jotka tuottivat noin 300 tonnia villaa (Lehto et al. 2021). Arvioiden mukaan tästä määrästä hyötykäyttöön päätyy enintään 100 tonnia, mikä tarkoittaa, että jopa 70 % tuotetusta kotimaisesta lampaanvillasta päätyy jätteeksi (Luonnonvarakeskus 2021). Villakuiduille ja muille keratiinipohjaisille materiaaleille on kuitenkin löydetty potentiaalisia käyttömahdollisuuksia adsorbenttimateriaaleina vedenpuhdistuksessa niiden kemiallisten ja rakenteellisten ominaisuuksien ansiosta. Keratiinipohjaiset materiaalit ovat houkuttelevia uusia vaihtoehtoja niiden alhaisten kustannusten ja biohajoavien ominaisuuksien ansiosta (Solongo et al. 2020).

Tämän kirjallisuustyön tarkoituksena on tutkia lampaanvillakuitujen rakenteellisia ja kemiallisia pintaominaisuuksia sekä selvittää villakuitujen soveltuvuutta adsorbenttimateriaaliksi vedenpuhdistukseen. Aihetta on tarkasteltu tieteellisen kirjallisuuden ja aiheesta tehtyjen tutkimusten avulla. Työssä selvitetään myös, mitkä tekijät vaikuttavat adsorption tehokkuuteen ja, miten sitä voidaan tehostaa.

Koska suomalainen lampaanvillan hyödyntäminen on kovin resurssitehotonta, työssä halutaan tutkia erityisesti kotimaisen jätevillaksi luokiteltavan villan uusia hyödyntämismahdollisuuksia. Näin voitaisiin osaltaan vähentää materiaalihävikkiä ja tarjota tietoa lampaanvillan käytön resurssitehokkuuden lisäämisestä. Lampaanvillan soveltuvuus erityisesti vedenpuhdistuksessa toisi osaltaan uusia luonnonmukaisia ja ekologisia vaihtoehtoja vesien haitta-aineiden poistoon.

2 Lampaanvilla Suomessa

Lampaankasvatus on ollut läpi Suomen historian merkittävä maatalouden ala, joka on kuitenkin kohdannut haasteita tekstiilikuitujen yleistyessä. Myös muutokset maataloustuissa ovat vaikuttaneet villan arvostuksen laskuun. Tässä luvussa käsitellään suomalaista lampaanvillantuotantoa ja käydään lyhyesti läpi sen historia sekä tämänhetkiset haasteet.

2.1 Suomalainen lampaanvillantuotanto

Kuten muuallakin maailmassa, myös Suomessa lampaiden monikäyttöisyys niin lihan kuin villan tuottajina on ollut merkityksellinen läpi historian. Vallitsevalla yhteiskunnalla sekä ajanjaksolla on ollut vaikutus siihen, millainen villan merkitys on milloinkin ollut. 1700-luvulla suomalainen tekstiiliteollisuus alkoi kukoistamaan, jolloin myös villan menekki oli suuri. Sodat ja maailmantilanteet näkyivät ulkomaisten materiaalien saatavuudessa ja vaikuttivat näin vientiin ja koko tekstiiliteollisuuteen. Suomen automatisoiduttua kotimaisen teollisuuden merkitys kasvoi entisestään. Tekstiilikuitujen yleistyessä 1900-luvun lopulla, villan suosio Suomessa kuihtui. Kotimainen villa on ollut vuosikymmeniä unohdettu materiaali ulkomaisen villan ja tekokuitujen ajettua sen yli mutta 2020-luvun alkupuolella näyttäisi tapahtuneen käänne. Suomalaisen lampaanvillan kysyntä sekä kotimaassa että ulkomailla on kasvanut. Syynä ovat paitsi maailmanlaajuinen villapula ja kuljetusvaikeudet myös halu käyttää kotimaisia materiaaleja. (Laitinen & Vanhanen 2021.)

Suomessa yleisimmin kasvatettu lammasrotu on suomenlammas (8,8 %), mutta muita kotimaisia alkuperäisrotuja ovat kainuunharmas (0,97 %) ja ahvenanmaanlammas (0,13 %). Näiden rotujen villojen välillä esiintyy pientä poikkeavuutta esimerkiksi värityksen osalta. Suomenlampaanvilla on kiiltävää ja pehmeää ja sopii hyvin vaatteisiin ja taidetekstiileihin. Kainuunharmaksen villa taas on kuohkeaa sekä kiharaa ja siinä saattaa olla useita eri sävyjä. Ahvenanmaanlampaalla on pehmeä pohjavilla sekä pitkä ja karkea peitinvilla, ja siksi se on karkeampaa ja säänkestävämpää kuin suomenlampaan ja kainuunharmaksen villat. Ahvenanmaanlampaan villa on Suomen alkuperäislammasroduista kaikkein harvinaisinta, mikä johtuu rodun edustajien pienestä määrästä. (Laitinen & Vanhanen 2021.)

Yleisesti EU:n alueella lammastalous keskittyy lihantuotantoon. Lampaanvilla määritelläänkin pääasiassa lihatuotannon sivutuotteeksi, joka tarpeettomaksi joutuessaan joko poltetaan tai hävitetään kaatopaikalle. (Petek & Marinšek Logar 2020.) Nykyisin myös maataloustukia saa pääasiassa vain lampaanlihasta. Muutoksen taustalla on ollut Suomen liittyminen EU:hun vuonna 1995 ja se, että EU ei luokittele villaa maataloustuotteeksi. (Piesala 2020.) Tämä tarkoittaa sitä, että tuotetusta villasta ei enää makseta mitään tukia. Suomessa suurin osa lammastiloista kasvattaakin lampaansa ensisijaisesti lihatuotantoon tai maise-mahoitton, mutta villatilojakin löytyy. Suomalaiset lammastilat ovat myös suhteellisen pieniä suuriin eurooppalaisiin tiloihin verrattuna. (Laitinen & Vanhanen 2021.)

2.1.1 Lampaanvillan kerintä ja puhdistaminen

Ennen kuin villa voidaan jatkojalostaa muihin käyttötarkoituksiin, tulee villa keriä ja puhdistaa. Eläinsuojelulain (247/1996) ja lampaiden suojelua koskevan asetuksen (587/2010) nojalla lammas on kerittävä vähintään kerran vuodessa. Keritty ja lajiteltu villa pestään irtoliastaan lampolassa, pesulassa tai kehräämöllä, minkä jälkeen takkuuntuneet villakuidut voidaan karstata harjaamalla, jolloin villasta saadaan sileämpää. (Salem Allafi et al. 2021.)

Lampaanvillaan kertyy erilaisia epäpuhtauksia kuten likaa, villarasvaa sekä kasvipohjaista ainesta. Nämä epäpuhtaudet ovat alttiita mikrobeille ja bakteereille, jotka lisäävät villan kontaminaatoriskiä. (Allafi et al. 2021.) Tämä altistaa lampaanvillan homehtumiselle, joka voi heikentää villakuitujen lujuutta (Salem Allafi et al. 2021). Mahdolliset mikrobit on otettava huomioon myös villan käsittelyssä ja puhdistamisessa, jotta vältetään terveyshaittoilta. Villan käsittelyssä noudatetaan Euroopan parlamentin asetusta 1069/2009, joka koskee eläimistä saatavien sivutuotteiden terveysäädöstä.

Rasvainen raakalampaanvilla tulee pestä ja kuivata varsinkin, jos villaa aiotaan käyttää tekstiiliteollisuudessa. Tavallisesti tekstiileissä käytettävä lampaanvilla puhdistetaan kuumassa vesihauteessa emästä tai saippuaa käyttämällä ja kuivaus tehdään linkoamalla. Villaan pesuun on olemassa myös muita vaihtoehtoja kuten ultraäänihaude, entsyymikäsittely, hapetus vetyperoksidilla tai painepesu. On kuitenkin huomioitava, että käytetty pesumenetelmä vaikuttaa villakuituun ja voi jopa heikentää sen ominaisuuksia ja laatua. (Salem Allafi et al. 2021.) Tämän takia erityisen raskaat pesu- ja kuivausmenetelmät eivät sovi kai-

kille villatyypeille. Pesuvettä kuluu villakiloa kohti noin 20 litraa. Pesun aikana villasta irtoaa pääasiassa villarasvaa, lanoliinia, joka voidaan kerätä talteen pesuvedestä. Lanoliinin määrä villassa vaihtelee 6–35 % välillä, riippuen ilmastosta ja rodusta. Suomenlampaan villassa lanoliinia on noin 20 % villan painosta. Lanoliinia voidaan käyttää kosmetiikan ja teollisuuden raaka-aineena. (Lehto et al. 2021.)

2.2 Suomen villantuotannon ongelmia

Luonnonvarakeskuksen tilastojen mukaan lampaiden määrä Suomessa on vaihdellut vuosina 2000–2021 välillä 87 000–156 000. Vuoden 2016 jälkeen lampaiden määrä on lähtenyt laskemaan ja vuonna 2021 Suomessa oli noin 131 000 lammasta. (Luonnonvarakeskus 2021.) Vuodessa saadaan villaa yhdestä lampaasta noin 1,5–3 kg. Kun vuonna 2021 Suomessa oli noin 131 000 lammasta, keskimäärin suomalaista villaa saadaan 196,5–393 tonnia vuodessa. (Lehto et al. 2021.) Vain pieni osa näiden lampaiden villasta sopii tekstiiliteollisuuteen ja päättyy lopulta myyntiin.

Koska lampaanvilla on pääasiassa lihantuotannon sivutuote, vain paras villa menee kehräämöihin. Lyhyempää villasilppua voidaan hyödyntää esimerkiksi eristemateriaalina. Kuitenkin suuri osa jalostukseen kelpaamattomasta villasta hävitetään. (Lehto et al. 2021.) Villan jatkojalostusprosessi langaksi sekä tekstiileiksi on monivaiheinen ja vaati paljon resursseja. Raakavillasta ei myöskään makseta kovin suurta korvausta, sillä kehräämöt maksavat siitä noin 0,20–3,50 €/kg. Myynnistä saatavilla tuotoilla tulisi kattaa kaikki villantuotannon kustannukset. Tämän takia lampurille tulee usein edullisemmaksi hävittää villa kerinnän jälkeen ja keskittyä kannattavampaan lihan myyntiin. (Laitinen & Vanhanen 2021.)

Kotimaisen villan prosessointivaiheiden hiilijalanjäljeksi on määritetty noin 0,153 g CO₂-ekv/kg villaa. Tässä villan prosessoinnin vaiheiksi on laskettu pesu ja kuivaus, kuljetus, pakkaus ja veden käyttö, joista villan pesun ja kuivauksen sähkönkulutus aiheuttaa merkittävimmän kuormituksen hiilijalanjälkeen. Villan prosessoinnin hiilijalanjälki on kuitenkin pieni verrattuna villan alkutuotantoon, ja siksi lihatuotannon sivuvirtana syntyvän villan saaminen hyötykäyttöön on ympäristönäkökulmasta perusteltua ja suotavaa. (Lehto et al. 2021.) Vaikka villatuotannolla on ollut haasteita, on tulevaisuudessa nähtävissä valoa. Ko-

timaisen lampaanvillan kysyntä on alkanut jälleen nosta päätään, ja villan kysynnän kasvu on näkynyt niin lammastiloilla kuin jatkojalostuksessakin. (Pölkki 2022.) Kaikki raakavilla ei tule kuitenkaan koskaan kelpaamaan villalankojen materiaaliksi, ja siksi sille on kehitettävä muita käyttökohteita.

3 Jätevilla: sivutuotteesta jätteeksi

Tässä luvussa käsitellään lampaanvillantunnosta jätteeksi päätyvää villaa, kartoitetaan syitä jätevillan syntymiselle ja kerrotaan villaan vaikuttavasta lainsäädännöstä. Lisäksi esitetään lyhyesti tulevaisuuden näkymiä ja mahdollisia ratkaisuja kyseiselle jäteongelmalle.

3.1 Jätevillan syntyminen

Jätevilla on nimensä mukaisesti hävitykseen päätyvää villajätettä. Raaka jätevilla on tyyppillisesti villaa, joka ei kelpaa tekstiiliteollisuuteen. Tämä voi johtua villan huonosta laadusta, esimerkiksi lammasrodun karkeasta villasta tai värjäntymistä, mutta myös villan kerimisen ja pesun työläydestä, potentiaalisten ostajien puuttumisesta tai puuttuvista säilytystiloista. Jätevillaa syntyy myös itse tekstiiliprosessiketjussa. Tällä tarkoitetaan tekstiilituotteiden valmistuksesta ylijääneitä ja jo kuluttajan käytössä olleita kankaita, kuituja ja vaatteita. Raakavilla eli lampaasta keritty villa aiheuttaa kuitenkin eniten ongelmia, koska se vaikuttaa villantuotantoketjuun heti sen alussa. Villatuotteiden kysynnän laskiessa jätevillaa kertyy entistä enemmän, kun raakavillaa jää myymättä. Tällöin villasta muodostuu lampurille ongelmallista jätettä, jonka paras jatkokäsittelymuoto on polttaminen tai hävittäminen. (Rajabinejad et al. 2018.)

On arvioitu, että Suomessa syntyvästä raakavillasta hyötykäyttöön päätyisi enintään 100 tonnia, mikä tarkoittaisi, että jätteeksi päätyisi yli 70 % tuotetusta villasta (Luonnonvarakeskus 2021). Suomessa hävitettävän jätevillan määrästä ei kuitenkaan löydy tarkkaa tietoa. Muualla Euroopassa on huomattu, että kasvavat jätemaksut ovat lisänneet laittomien villan hävitysten tai säilytysten määrää, joiden takia jätevillan todellista määrää on ollut

hankalaa arvioida (Zoccola et al. 2015). Tämä ilmiö saattaa heijastua myös Suomessa hävitettävän jätevirran määrän arvioinnin epävarmuuteen.

3.1.1 Jätevirran käsittely ja lainsäädäntö

Jätevirran runsas syntyminen aiheuttaa ongelmia kiinteiden jätteiden hallinnoimiselle ja edellyttää näin toimenpiteitä. Suomessa noudatetaan unionin jäsenvaltiona EU:n asettamia säädöksiä ja ohjeita, joten jätteeksi päätyvä raakavillaa on käsitelty yli kymmenen vuoden ajan jäte direktiivin 2008/98/EY mukaisesti. EU:n päivitetty jäte direktiivi 2018/851 pyrkii painottamaan enemmän materiaalien kestäväää hallintaa ja ympäristön suojelemista. Jätteenkäsittely direktiivin periaatteena on hävittämisen minimointi, uudelleenkäytön ja kierrätyksen vahvistaminen sekä niitä koskevat strategiat ja toimet.

Tämänhetkinen jätevirran säätely määräytyy Komission asetuksen (EU) 1063/2012 mukaan, joka koskee eläimistä saatavien sivutuotteiden ja niistä johdettujen tuotteiden terveys säännöistä. Tähän otetaan huomioon EY:n säädös 1069/2009 ja EU:n säädös 142/2011. Tässä villaa määritellään eläimistä saatavaksi sivutuotteeksi, joka tulee hävittää turvallisissa olosuhteissa, jos niitä ei johdeta jalostuksen tuotantoketjuun. Tällaiset eläimistä saatavat sivutuotteet ja niistä johdetut tuotteet olisi hävitettävä kaatopaikkoja ja jätteenpoltoa koskevan ympäristölainsäädännön mukaisesti. Hävitys tulisi tehdä mahdollisimman nopeasti luokan 3 hyväksytyillä hävitysmenetelmillä, joita ovat muun muassa kaatopaikka sijoitus, poltto, kompostointi, maahan levittäminen lannoitteena tai käyttö eläinten rehuna. Turvallisen hävityksen mukaisesti villaa ei voi haudata maatilan kaatopaikalle tai polttaa ilman lupaa. Jos villaa ei voida puhdistaa asianmukaisesti, raakavillaa on lähetettävä kaatopaikalle tai jätteenpolttolaitokseen.

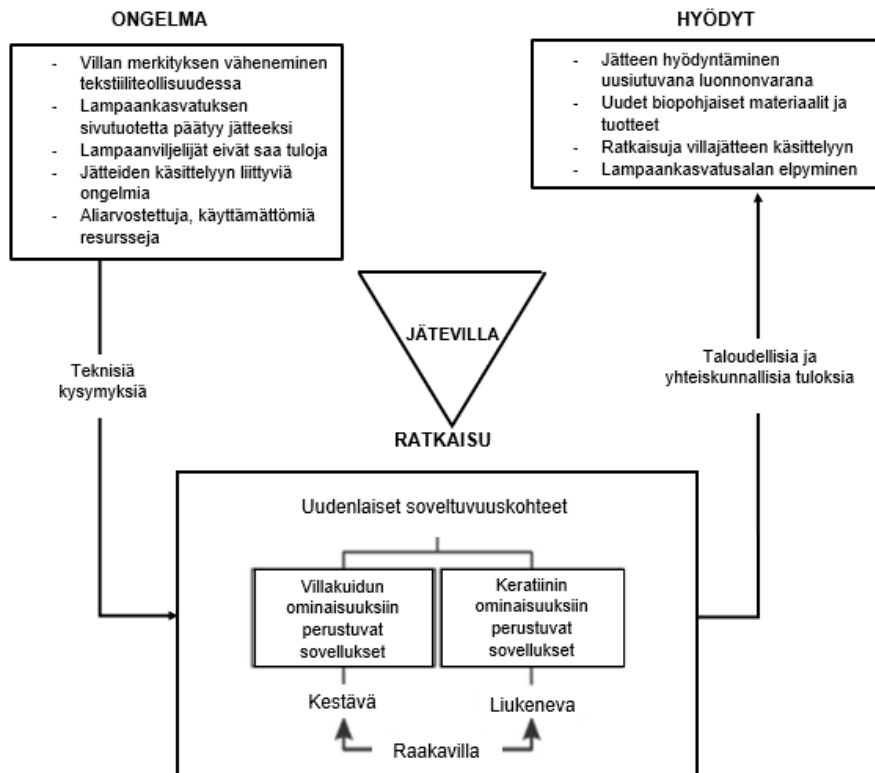
Ympäristölainsäädännölliset säädökset pakottavat lampaankasvattajat käsittelemään syntyvän villan tai hankkiutumaan siitä nopeasti eroon. Yleisimmät käytössä olevat villan hävitystavat ovat polttaminen ja kaatopaikalle vieminen. Jätevirran väistämättömän syntyminen takia tulisi löytää järkeviä ja kustannustehokkaita ratkaisuja kiinteiden jätteiden hallintaan ympäristöllisten etujen takia. (Rajabinejad et al. 2018.) EU:n jäte direktiivissä 2008/98/EY säädettyjen tavoitteiden saavuttamisen edistämiseksi voitaisiin hyödyntää erilaisia taloudellisia ohjauskeinoja tai kannustimia jätteiden hallinnan kehittämiseksi. Tällaisia ovat

esimerkiksi kaatopaikka- ja jätteenpolttomaksut, joilla voidaan kannustaa jätteen syntymisen ehkäisemiseen ja kierrätykseen. Kiertotalouden edistäminen tukisi myös yhteiskunnan yleistä pyrkimystä materiaalien optimaaliseen hyödyntämiseen ja hävikin välttämiseen.

3.2 Jätevillan mahdollisuudet

Kestävien luonnonvarojen käytön yleistyessä villa on merkittävä uusiutuva materiaali, jota pyritään käyttämään myös uudenaikaisissa käyttökohteissa. Tämän ansiosta jätevillalle tarjoutuu mahdollisuus toimia ratkaisuna uudenaikaisissa innovaatioissa, joissa jättemateriaalille löydetään hyötykäyttöä. Viimeaikaiset tutkimussuunnat jätevillan lisäarvon lisäämiseksi keskittyvät pääasiassa sovelluskohteisiin, joissa hyödynnetään villakuidun tai keratiiniproteiinin ominaisuuksia. Keratiinibiopolymeeri voidaan uuttaa villan kuiduista kemiallisen liukenemisen tai entsyymaattisen biokonversion avulla. Biokonversion avulla jätevillaa voidaan muuttaa esimerkiksi lannoitteiksi tai entsyymeiksi. (Rajabinejad et al. 2018.)

Ympäristöllisten ja resurssitehokkuuteen liittyvien puolien lisäksi, suomalaiselle lammas- teollisuudelle olisi merkittävää päästä hyödyntämään jätevillaa uudella tavalla. Kuvassa 1 on esitetty kaavio jätevillan ympärille kiertyvistä kysymyksistä, mahdollisista ratkaisuista ja niistä seuraavista hyödyistä. Kaavioon on listattu ongelmia, joita jätevillan syntyminen aiheuttaa. Näihin ongelmiin pyritään kehittämään ratkaisuja, jotka helpottavat niin lam- paankasvatusalaa kuin yhteiskuntaakin. Haasteitakin löytyy, sillä monet sovelluskohteet vaativat puhdasta villaa, mikä lisää kustannuksia villan käsittelyyn. (Rajabinejad et al. 2018.) Koska villakuitujen monimutkainen kemiallinen rakenne mahdollistaa niiden moni- puolisen käytön, villakuitujen ominaisuuksien tunteminen on olennaista uusien käyttöko- teita kehitettäessä.



Kuva 1. Jätevillan tuotannon ongelmia sekä käytön ratkaisuja ja hyötyjä. (Mukaien: Rajabinejad et al. 2018).

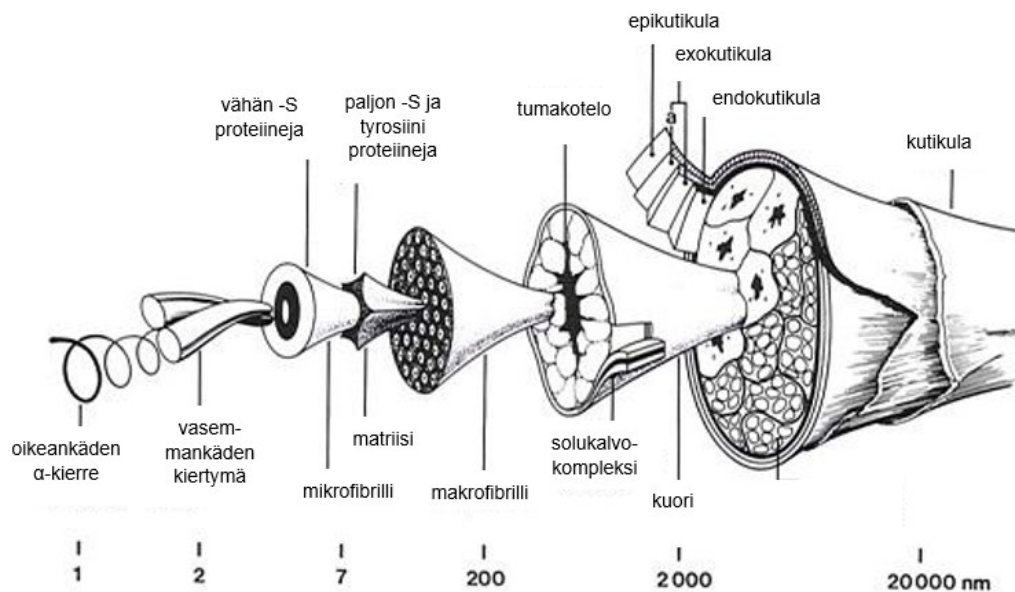
4 Lampaanvillakuitujen ominaisuudet

Villa on luonnonkuitu, jota on käytetty sen ainutlaatuisten ominaisuuksien ansiosta laajasti materiaalina tekstiili- ja rakennusteollisuudessa. Ihmiskunta onkin jo vuosia hyödyntänyt villaa lämpöä varaavana, hengittävänä ja palonkestäväenä materiaalina. (Gong et al. 2016.) Tässä luvussa esitellään lampaanvillakuitujen rakennetta ja kemiallista koostumusta, jotka mahdollistavat villalle monipuolisia käyttökohteita. Villan ominaisuuksista tutkittavana ovat erityisesti sen pintaominaisuudet.

4.1 Villakuitujen rakenne

Villakuiduilla on yksi monimutkaisimmista tekstiilikuitujen rakenteista ja niiden rakenteen graafinen esitys on esitetty kuvassa 2. Villakuidut koostuvat kutikuloista, kuoresta ja solukompleksista. Kutikula eli kuidun uloin kerros suojaa kuitua kaikilta fyysisiltä ja kemiallisilta vaurioilta. Nämä kuorisolut muodostuvat päällekkäisistä suomuista ja soluista, jotka tekevät kuidun pinnasta karhean, elastisen ja sitkeän. Kutikulojen pinta on hydrofobinen, sillä ne sisältävät kovalenttisin sidoksin toisiinsa kiinnittyneitä rasvahappoja ja proteiineja. (Popescu & Höcker 2007.) Kuorisolut myös kiinnittävät kuidun lampaan nahkaan. Kuorisolujen pintaominaisuudet erottavat lampaanvillakuidut tyypillisistä tekokuiduista, joiden pinta on erittäin sileä. (Jó'zwiak-Nied et al. 2020.)

Kuori on villakuidun tärkein osa. Kuoren ydin on hydrofiilinen mutta sen ulkopinta on hydrofobinen (Popescu & Höcker, 2007). Tämän perusteella voidaan selittää, miksi villan pinta hylkii vettä, mutta kuitu itsessään pystyy adsorboimaan runsaasti vesihöyryä. Solukalvokompleksin tehtävänä on pitää kuidun kuori ja kutikula tiiviisti yhdessä. (Rajabinejad et al. 2018.)



Kuva 2. Villakuidun rakenteen kaaviomainen esitys. (CSIROPedia. 2011).

4.1.1 Villakuitujen kemiallinen koostumus

Lampaanvillakuiduilla on havaittu olevan samanlaisia kemiallisia ominaisuuksia riippumatta lampaankasvatusmaasta. Alkuperästään riippumatta villassa on samanlaiset osuudet hiiltä (~50 %), vetyä (~7 %), happea (~22 %), typpeä (~16 %) ja rikkiä (~5 %) (Jó'zwiak-Nied et al. 2020.) Villakuitu koostuu lähes kokonaan proteiineista, jotka tunnetaan myös α -keratiineina. Villakuiduista noin 95 % onkin puhdasta keratiinia. (Solongo et al. 2020.) Keratiinit ovat rakenteellisten proteiinien joukko, joita löytyy eri kudoksista. Ne ovat yksi runsaimmista eläinproteiineista, ja ovatkin hiusten, villan, kynsien, höyhenten, kavioiden ja sarvien keskeinen rakennuskomponentti. (Petek & Marinšek Logar 2020.)

Villakuidun proteiinit sisältävät useita aminohappoja, joista 40 % on hydrofiilisiä ja 60 % hydrofobisia (Solongo et al. 2020). Liitteessä 1 esitetyssä taulukossa I on esitetty villakuidun sisältämät aminohapot ja niiden osuus keratiiniproteiinin rakennusaineena. Aminohapot ovat tärkeitä proteiinien rakennosia, sillä ne määrittävät tämän polypeptidiketjun konformaation. Yhtenä tärkeimmistä aminohapoista voidaan pitää kysteiniä, joka muodostaa disulfididisidoksia, jotka yhdistävät polypeptidiketjut ja määrittävät makromolekyylien kokoonpanon. Disulfididisidokset mahdollistavat keratiinin erityisominaisuudet kuten hydrofobisuuden, veteen liukenemattomuuden, kemiallisen kestävyuden, biohajoavuuden ja mekaanisen lujuuden. (Plowman 2003.)

Keratiineille on tunnistettu kaksi päätyyppiä; nisäkkäille ominainen kovan keratiinin α -kierteinen rakenne, ja lintujen ja matelijoiden β -arkkirakenne. Villakuidun keratiini proteiinit ovat pääasiassa kovia α -keratiineja. (Gong et al. 2016.) Villakuidun kuoresta löytyvät vähärikkiset α -keratiinit ja rikkipitoiset matriisiproteiinit. α -keratiinin makromolekyylit koostuvat kahdesta oikealle kiertyvästä polypeptidiketjusta. Nämä dimeerit muodostavat kuidun protofibrillit. Noin 8–11 protofibrillin ryhmä pystyy edelleen muodostamaan α -kierteen mikrokuiturakenteen, joka tunnetaan myös mikrofibrillinä. Nämä pakkautuvat tiiviisti yhteen muodostaen samalla makrofibrillejä, jotka sisältävät runsaasti rikki- ja tyrosiinipitoisia proteiineja. Matriisiproteiinit toimivat sideaineena, joka pitää kuidun kuoren ylärakenteen kasassa. (Plowman 2003.)

α -keratiinien lisäksi lampaanvillakuiduissa esiintyy muitakin keratiineja, jotka voidaan luokitella kolmeen ryhmään. Ensin alfa- ja beetakeratiinit α -kierteellä, joissa beeta-arkit ovat hallitsevana osana. Nämä keratiinit ovat pakkautuneet ja stabiloituneet tiiviisti mole-

kyylien välisten disulfididisidosten avulla. α -keratiinit muodostavat noin 50–60 % koko villakuidusta ja beetakeratiinit suurimman osan kutikula-soluista. Tämän lisäksi keratiineissa esiintyy voimakkaita vetysidoksia sekä ei-rakenteellisia gammakeratiineja, joilla on korkea rikkiipitoisuus. Nämä muodostavat noin 20–30 % villakuidusta. (Petek & Marinšek Logar 2020.)

Villakuidun korkea kysteiniipitoisuus on tärkeä tekijä, joka erottaa keratiinin muista rakenneproteiineista kuten elastiinista ja kollageenista. Kysteiniipitoisuuden ja disulfididisidosten mukaan keratiinit voidaan ryhmitellä pehmeisiin ja koviin keratiineihin. Pehmeissä keratiineissa kysteenipitoisuus on noin 2 %. Villan ja hiusten kysteiniipitoisuus on 10–17 % ja höyhenten 4–8 %, minkä takia nämä määritellään koviksi keratiineiksi. (Petek & Marinšek Logar 2020.)

4.2 Villakuitujen pinta- ja rakenneominaisuudet

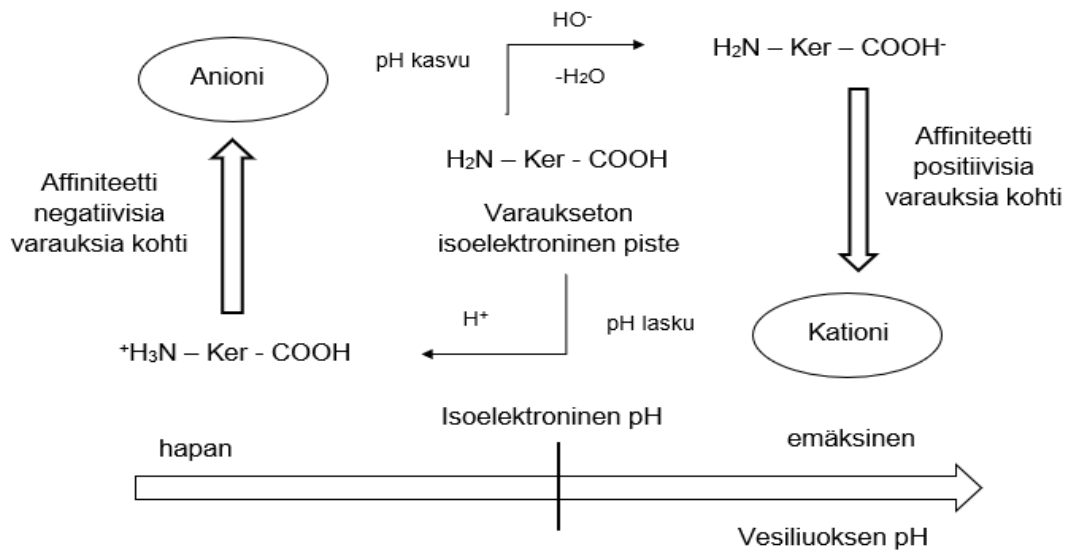
Yksittäisen villakuidun paksuus on noin 18–41 μm . Sen pituus vaihtelee 4–14 cm välillä, mutta voi olla jossain tapauksissa myös pidempi. Villakuidun halkaisija on ratkaisevaa, kun määritetään villan laatua ja käyttöä. Villa voidaan jakaa viiteen pääryhmään sen halkaisijan perusteella: ekstrahieno (18,5 μm tai hienempi), hieno (18,6–20,5 μm), keskikokoinen (20,6–22,5 μm), paksu (22,6–25 μm) ja karkea (26–32 μm). (Petek & Marinšek Logar 2020.) Villan hienouteen vaikuttaa kuidun rikkiipitoisuus. Esimerkiksi hienommalla merinovillalla on suurempi kysteiniipitoisuus kuin karkealla villalla. (Simpson et al. 2002, 130–133.)

Wiedemann et al. (2015) artikkelissa esitetyn tutkimuksen mukaan lammasrodulla ja se elinalueella on vaikutuksia villan laatueroihin. Tämä todennettiin tarkasteltaessa vuosina 2009–2012 eri agroekologisten vyöhykkeiden lammastuotantoja eri lammasrotujen välillä. Esimerkiksi Yhdistyneiden kuningaskuntien alueella villa on karkeampaa ja soveltuu paremmin sisustustekstiileihin. Australiassa taas suurin osa lampaankasvatuksesta keskittyy korkealaatuisen villan tuottamiseen, esimerkiksi merinovillan, joka soveltuu laadukkaisiin vaatetekstiileihin. Luonnollisesti parempilaatuinen villa on arvokkaampaa. Itse villakuidun kemialliset ominaisuudet ovat kuitenkin samanlaiset lampaan kasvatusta riippumatta (Kozłowski et al. 2020).

Tyypillisiä ominaisuuksia villalle ovat sen hienous, pituus, väri ja lujuus. Keratiiniproteiinien korkean rikkiptoisuuden ansiosta, villakuidut pystyvät luomaan vahvoja disulfididoksia, jotka tekevät villan rakenteesta vahvan. Lujien sidosten ansiosta keratiini ei esimerkiksi liukene kuumaan tai kylmään veteen. Tämän ansiosta villa on kestävä materiaali, joka kestää kovakin kulutusta. (Jó'zwiak-Nied et al. 2020.) Liukeneminen on kuitenkin mahdollista villan kemiallisella käsittelyllä esimerkiksi emäksillä ja pelkistävillä tai hapettavilla kemikaaleilla. Myös keratinolyttiset entsyymit voivat hajottaa disulfididoksia. (Plowman, 2003.) Myöskään luontoon ei kerry keratiinijätettä, koska mikro-organismit pystyvät hajottamaan keratiinirakenteita (Petek & Marinšek Logar 2020). Tämä ympäristöystävällisyys voidaan nähdä villan etuna verrattaessa sitä kilpaileviin muovisiin keinokuituihin.

Villakuidun kuoren keratiinikuitu muodostuu amorfisesta ja happamasta proteiinipohjaisesta kuidusta, jolla on kaksivaiheinen rakenne. Tämä kaksivaiheinen rakenne on sylinterimäinen malli, joka koostuu vettä läpäisemättömistä tangoista, jotka ovat asettautuneet samansuuntaisesti matriisiin upotetun kuituvarren kanssa. Kuituvarsi muodostuu polypeptidiketjuista, jonka vety- ja disulfididokset voivat heikentyä veden vaikutuksesta. Villan lujuutta voidaan suurelta osin selittää tämän kaksivaiheisen rakenteen ansiosta. (Rajabinejad et al. 2018.)

Polyelektroninen keratiinimakromolekyyli voi toimia amfoteerinä, eli sekä happona että emäksenä, jonka kokonaisvaraus riippuu ympäröivän vesiliuoksen pH:sta. pH:ta, jossa makromolekyyli on sähköisesti neutraali, kutsutaan isoelektriseksi pisteeksi (pI). Villalla pI väli on noin 4,7-6,1. Kun pH on korkeampi kuin pI, villakuidun pinnalla on negatiivisia varauksia, jotka vetävät puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja. pH:n ollessa matalampi kuin pI, villan pinta varautuu positiivisesti, jolloin sillä on suurempi affiniteetti negatiivisia varauksia kohti. (Rajabinejad et al. 2018.) Keratiinin riippuvuutta pH:sta on havainnollistettu kuvassa 3. Keratiini myös sisältää paljon ionisoituvia ryhmiä, jotka selittävät kuidussa tapahtuvat sähköiset ionivuorovaikutukset (Gosh & Collie 2014).



Kuva 3. Keratiinin makromolekyylivarauksen riippuvuus pH:sta ja vaikutus varautuneihin ioneihin. (Mukaiillen: Rajabinejad et al. 2018).

Villakuidun pinnalla on myös luontainen affiniteetti öljyisiä aineita kohti. Tämä ominaisuus johtuu kuidun kutikuloihin kiinnittyneistä lipideistä sekä villakuitujen pinnan karheudesta ja poimutuksesta. Pintaominaisuuksiensa ansiosta villaa voidaan käyttää öljyvuotojen puhdistuksessa ja öljyn suodattamisessa jätevirroista. (Gosh & Collie 2014.)

5 Lampaanvillan potentiaaliset käyttökohteet vedenpuhdistuksessa adsorbenttimateriaalina

Vesistöjen saastuminen on maailmanlaajuinen ongelma, minkä suurimpia aiheuttajia ovat tekstiili-, paperi-, muovi-, kosmetiikka-, lääke- ja ruokateollisuus. Teollisuudesta takaisin vesistöihin vapautettava vesi on usein käsittelemätöntä, jonka takia suurimmat vesistöalueet ovat vaarassa saastua entisestään. (Ghafar et al. 2017.) Esimerkiksi raskasmetalleja päätyy vesistöihin pääasiassa teollisuuden jätevesien mukana (Rajabinejad et al. 2018). Myös öljyvuodot ovat yksi merkittävä vesistöjen ja merien saastuttaja, joita varten tulee

kehittää nopeita ja tehokkaita ratkaisuja, jotta haitalliset vaikutukset sekä ympäristöön että talouteen voidaan minimoida (Dong et al. 2015).

Veden puhdistaminen haitallisista aineista on pakottanut luomaan uusia ratkaisuja vedenpuhdistukselle. Yksi yleisesti käytetty erotustekniikka on adsorptio, johon on pyritty löytämään uusia biopohjaisia, uusiutuvia ja matalakustanteisia ratkaisuja perinteisten synteettisten adsorbenttien tilalle (Rajabinejad et al. 2018). Tässä luvussa kerrotaan, mitä adsorptiolla tarkoitetaan ja millaisiin erotustekniikoihin adsorbenttimateriaaleja voidaan soveltaa. Lisäksi pohditaan, sopisiko lampaanvilla potentiaalisesti adsorbenttimateriaaliksi. Luvussa syvennyttään tarkemmin siihen, mitkä lampaanvillan ominaisuuksista mahdollistavat sen hyödyntämisen myös erotustekniikan sovelluksissa. Merkittävänä potentiaalisena käyttökohteena nähdään etenkin vedenpuhdistus, josta on jo olemassa aikaisempaa tutkimuksista.

5.1 Adsorption käyttö vedenpuhdistusta

Adsorptio on aineensiirron muoto, jossa kaasu- tai nestevirrasta erotetaan komponentteja saattamalla ne huokoisen aineen pinnan kanssa yhteen. Tästä kiintofaasista käytetään nimeä adsorbentti. Käsiteltävä erotettavia komponentteja sisältävä neste johdetaan tämän adsorbentin läpi, jolloin tähän adsorboituu materiaalin oman kapasiteetin mukaan tietty määrä komponentteja. Kun tämä maksimikapasiteetti on saavutettu, syöttöseoksen virtaus keskeytetään ja kiintoaine voidaan regeneroida eli muokata uudelleen käytettäväksi. Tämän jälkeen nesteestä erotettu komponentti saadaan toiseen kaasu- tai nestefaasiin jatkokäsittelyyn, ja adsorbentti on valmis uudelleen käytettäväksi. (Crittenden et al. 2012.)

Aineensiirtoprosessin aikana adsorbaatti, eli kiinteän aineen pinnalle adsorboituvat komponentit, kulkevat huokoisen adsorbenttiin diffuusiolla. Tästä ne adsorboituvat adsorbentin pinnalle kemiallisten vuorovaikutusten seurauksena. (Crittenden et al. 2012.) Adsorptio prosessin tehokkuus riippuu nesteen ja kiintoaineen välisistä aineensiirtonopeuksista ja tasapainotiloista (McCaben et al. 2005). Prosessi perustuu joko heikkoihin van der Waals-tyyppisiin vuorovaikutuksiin eli fysiorptioon tai adsorbaatin tai adsorbentin välille muodostuvaan kemialliseen sidokseen eli kemisorptioon. (Crittenden et al. 2012.)

Adsorptiota käytetään erotustekniikan sovelluksissa usein, kun poistettavan komponentin pitoisuus nesteessä tai kaasussa on pieni (McCaben et al. 2005). Vesien käsittelyssä sitä käytetään poistamaan maku- ja hajuhaittoja aiheuttavia komponentteja juomavedestä sekä orgaanisten kemikaalien tai väriaineiden poistamiseen vedestä. Myös vaarallisia aineita kuten klooraattia, arsenikkia ja raskasmetalleja voidaan poistaa adsorption avulla. (Crittenden et al. 2012.) Epäpuhtauksien adsorption vaikuttavat monet tekijät. Adsorbentin tehokkuuteen vaikuttavat sen koostumus, määrä, ominaispinta-ala, aktiivisuus ja muoto, mutta myös puhdistettavan liuoksen pH, epäpuhtauksien pitoisuus, lämpötila ja muiden epäpuhtauksien läsnäolo vaikuttavat adsorption tehokkuuteen. (Gosh & Collie 2014.) Erilaisia erotustehtäviä varten on käytössä erilaisia adsorbenttimateriaaleja, ja näistä muodostetut adsorbenttipartikkelit ovat usein hyvin huokoisia. Ne ovat yleensä rakeita tai jyvämäisiä, ja niiden halkaisija on noin 0,1–12 mm (McCaben et al. 2005).

5.2 Lampaanvillan soveltuvuus adsorbenttimateriaaliksi

Mekanismi, jolla keratiinipitoinen materiaali pystyy poistamaan haitallisia aineita liuoksista tai ilmakehästä perustuu fysiosorption ja kemisorption yhdistelmään. Fysiorptio viittaa epäpuhtauksien nappaamiseen keratiinipitoisen materiaalin pinnalle tai sen huokoisen rakenteeseen. Kemisorptio liittyy keratiiniproteiineissa esiintyviin kemiallisiin funktionaalisiiin ryhmiin. Näistä ryhmistä tärkeimpiä ovat peptidisidokset ja aminohappojen sivuketjut, jotka ovat aktiivisia poistamaan metalli-ioneja ja orgaanisia haihtuneita aineita. Luonnolliset kovat keratiinit ovat erittäin organisoituneita proteiinimolekyyllitasolla, mikä voi rajoittaa reaktiivisten sivuketjujen saatavuutta. (Gosh & Collie 2014.) Tähän ongelmaan voitaisiin löytää ratkaisu keratiinin kemiallisella muokkauksella.

Jotta adsorptioprosessi voidaan toteuttaa kannattavasti ja kaupallisessa mielessä potentiaalisesti, käytettävää adsorbenttia on pystyttävä hyödyntämään useita kertoja. Regeneroituminen on yksi adsorbenttimateriaalin tärkeimmistä ominaisuuksista, johon vaikuttavat käytetyn materiaalin kemialliset ja mekaaniset ominaisuudet. Aikaisemmin toteutetusta tutkimuksesta on selvinnyt, että käytettäessä lampaanvillaa adsorbenttina, sitä on voitu regeneroida useita kertoja ilman havaittavia muutoksia puhdistuksen tehokkuudessa (Ray et al. 2018). Näin ollen lampaanvillan käyttö vedenpuhdistuksessa olisi myös taloudellisesti järkevää. Koska jätevilla määritellään pääasiassa lihatuotannosta syntyväksi sivutuotteeksi,

villa ei ole myöskään materiaalina kovin kallista. Tämän ansiosta lampaanvillasta voitaisiin saada suhteellisen edullinen adsorbenttimateriaali.

Merkittäviä villalle löytyneitä käyttökohteita vedenpuhdistuksessa ovat metallien talteenotto ja öljyn puhdistus. Useiden raporttien mukaan alkuperäisiä ja kemiallisesti muunnettuja villakuituja sekä regeneroituja villaproteiineja on hyödynnetty metalli-ionien poistamiseen teollisuuden jätevesistä tai jalometallien talteenotosta (Wen et al. 2010). Adsorptiokykyssä ansiosta lampaanvillakuiduilla on myös pystytty puhdistamaan öljyvuotoja käytännössä (Allafi et al. 2020).

5.2.1 Metallionien adsorptio

Lampaanvillakuidussa esiintyvien funktionaalisten ryhmien, kuten amino (NH_2), amidi (CONH_2), karboksyylihappo (COOH) ja alkoholi (OH), ansiosta villalla on hyviä mahdollisuuksia toimia adsorbenttina. Nämä edellä mainitut funktionaaliset ryhmät mahdollistavat villalle korkean sitomiskyvyn metalli-ioneille ja väriaineille. (Ghafar et al. 2017.) Tämä johtuu siitä, että negatiivisesti varautuneet rikkiä ja typpeä sisältävät funktionaaliset ryhmät vetävät puoleensa positiivisesti varautuneita metalli-ioneja (Solongo et al. 2020). Kemiallisen rakenteensa ansiosta lampaanvilla olisi siis teoriassa potentiaalinen adsorbenttimateriaali metallien puhdistukseen. Käytännössä villaan on pystytty sitomaan useita metalli-ioneja kuten elohopeaa, kuparia, alumiinia, nikkeliä, sinkkiä, kobolttia, kromia, hopeaa ja kultaa (Wen et al. 2010). Villan ja metalli-ionien välillä tapahtuviin reaktioihin vaikuttavat esimerkiksi elektroniparin luovuttaja-atomit kuten happi ja typpi, tioliryhmä, esimerkiksi kysteiniinissä, ja karboksyyli- tai sulfoniryhmät. Nämä ryhmät pystyvät muodostamaan suoloja metalli-ionien kanssa. (Porubská et al. 2016.)

Puhdistettavan liuoksen pH vaikuttaa keratiiniproteiinin molekyylivaraukseen ja on näin avaintekijä, joka vastaa villan adsorptiosta ja desorptiosta metalli-ioneja kohti. (Rajabinejad et al. 2018.) Wen et al. (2010) tutkimuksessa havaittiin, että villajauheella oli suurempi adsorptiokyky Co(II) -ioneja kohti, kun käytössä oli pH:ltaan väkevämpi liuos. Puhdistuksen tehokkuuteen vaikuttavat myös metalli-ionien pitoisuus ja lämpötila (Naik et al. 2009). Adsorboidut metalli-ionit voidaan puhdistaa villasta erilaisin menetelmin. Esimerkiksi elohopeaa on poistettu villasta käsittelyn jälkeen etyleenidiamiinitetraetikkahapon,

sitruunahapon (pH 6) tai suolahapon (6 M) avulla. Kuparia on voitu puhdistaa kloorivetyhapolla ja hopeaa rikkihapolla. (Naik et al. 2009.)

5.2.2 Öljyvuotojen puhdistus

Villan kyky adsorboida öljyä perustuu villakuidun rakenteeseen, jonka ansiosta sillä on affiniteetti öljyisiä aineita kohti. Tämä johtuu villan pinnan karheudesta, poimutuksesta ja kutikuloiden vahamaisesta aineesta. (Gosh & Collie 2014.) Periolatto & Gozzelion (2015) tutkimuksessa, kun adsorbenttimateriaalina käytettiin rasvaista raakavillaa, todettiin villakuitujen morfologian, kemiallisen koostumuksen sekä villakuidun pinnalla olevien lipidien tekevän villasta erityisen vettä hylkivän ja öljyfiilisen, mikä sopii öljyn selektiiviseen imeyttämiseen vedestä. Sulyman et al. (2017) tutkimuksessa osoitettiin myös, että lampaanvillalla on mahdollista puhdistaa öljyvuotoja sellaisenaan ilman minkäänlaista villan kemiallista käsittelyä, mikä tarjoaisi mahdollisuuksia erityisesti raaka- tai jätevillalle. Lampaanvillan avulla onkin voitu onnistuneesti puhdistaa dieselpolttoainetta, raaka-, kasvi- ja moottoriöljyä (Allafi et al. 2020).

Sulyman et al. (2017) tutkimuksessa villaa pystyttiin regeneroimaan onnistuneesti ensin puristamalla villasta manuaalisesti ylimääräinen öljy ja tämän jälkeen liuottamalla villaa tolueniissa samalla sekoittaen. Lopuksi adsorbentti pestiin petrolieetterillä ja kuivattiin. Adsorptio kokeet ja villan regenerointi tehtiin uudelleen 10 kertaa ja tuloksista selvisi, että villan öljy adsorptiokyky väheni vain hyvin vähän. Tämä johtuu todennäköisesti villakuitujen korkeasta rikkiptoisuudesta, sillä kuiturakenteen vahvat disulfididokset antavat villalle erinomaiset mekaaniset ominaisuudet, kuten lujuuden, mitkä mahdollistavat villan uudelleenkäytön. Tässä regeneroimisprosessissa käytetyt orgaaniset liuottimet ovat kuitenkin vaarallisia syttyviä nesteitä, joten niiden käyttäminen ei ole täysin mutkatonta. Erityisesti petrolieetteri on määritetty ympäristölle haitalliseksi, jolloin tämän puhdistustekniikan käyttäminen ei ole kovin ekologista. (VWR 2020 & VWR 2022.)

6 Lampaanvillan muokkaaminen ja sen vaikutus tämän ominaisuuksiin

Vaikka villakuidulla on luonnostaan ominaisuuksia, jotka tekevät siitä käyttökelpoisen materiaalin veden haitta-aineiden puhdistukseen, villan muokkaamisella on havaittu olevan sen adsorptiotehokkuutta parantavia vaikutuksia. Tämä johtuu siitä, että raakavillakuidut eivät ole luontaisesti helposti alttiita adsorptiolle, koska kuiturakenteen kutikulasolut ovat tiiviisti pakkautuneita ja hydrofobisia, mikä rajoittaa näiden aktiivista pinta-alaa (Rajabinejad et al. 2018). Adsorptiokykyä voidaan kuitenkin parantaa villan fysikaalisella tai kemiallisella käsittelyllä. Esimerkiksi villan hienontamisella on havaittu olevan parantava vaikutus kuidun adsorptiokykyyn kohti metalli-ioneja. (Naik et al. 2009 ja Wen et al. 2009.) On kuitenkin huomioitava, että liian voimakas käsittely voi saada aikaan väärien tuloksia. Esimerkiksi villakuidun oleofiilistä luonnetta eli ominaisuutta hylkiä vettä ja adsorboida öljyä voidaan vähentää hajottamalla kuidun kutikuliden sidoksia (Gosh & Collier 2014). Tämä ei olisi öljyn puhdistukseen tarkoitettun villan kannalta toivottavaa. Jätevillan tapauksessa on myös tarkasteltava, miten sitä on käsitelty ja onko tällä vaikutusta sen ominaisuuksiin. Tässä luvussa käsitellään, miten villakuituja voidaan muokata ja kuinka se voi parantaa niiden ominaisuuksia.

6.1 Villan jauhaminen ja sen vaikutukset

Villan jauhamisella hienoksi jauheeksi on havaittu olevan parantavia vaikutuksia villan adsorptiokykyyn. Villakuidun kutikulasolut toimivat ikään kuin esteenä tapahtuvalle kemialliselle diffuusiolle, jonka takia jauhettu villa on reaktiivisempaa kuin tavallinen kuitu. Kuituja hienonnettaessa nämä solut hajoavat, jolloin ominaispinta-ala kasvaa ja funktionaaliset ryhmät pääsevät reagoimaan paremmin. (Wen et al. 2009). Villakuitujen jauhaminen on perusteltua, koska se parantaa kuitujen kykyä sitoa itseensä haitta-aineita, pitäen villan alkuperäiset ominaisuudet ennallaan. (Ghafari et al. 2017.)

Villajauhetta valmistetaan leikkaamalla ensin villa kuidut lyhyeksi ja tämän jälkeen jauhamalla ne hienoksi. Tämä on haastavaa ja energiaa vaativaa, koska villakuidut ovat kestäviä. Jotta villan jauhaminen olisi helpompaa, voidaan se esikäsitellä kemikaaleja käyttämällä, esimerkiksi vetyperoksidi tai natriumhypokloriitti, kuidun rakenteen haurastumiseksi. Villan hienontamisella ei ole havaittu olevan merkittäviä vaikutuksia tämän kemialliseen rakenteeseen. Rakenteen koon pienentyessä villan kiteisyys kuitenkin pienenee ja lämpöstabiilisuus lisääntyy. (Wen et.al 2009.)

Villan jauhamisen on havaittu parantavan tämän kykyä adsorboida metalli-ioneja. Esimerkkinä Wen et al. (2010) tutkimuksessa villajauheen adsorptiotehoa Co(II)-ioneja kohti havaittiin, että hienojauhetulla villalla oli nopeampi ja tehokkaampi adsorptiokyky käsittelemättömään villakuituun verrattuna. Naik et.al (2010) tutkimuksessa taas osoitettiin, että villajauhe pystyi adsorboimaan merkittäväsi nopeammin (noin 42 kertaisesti) Cu(II)-ioneja, kuin käsittelemätön villakuitu. Samassa tutkimuksessa havaittiin myös, että verrattaessa villajauhetta kaupallisiin kationinvaihtohartseihin, oli tällä 2–9 kertaa suurempi Cu(II)-ionien sitomiskyky. Adsorboivan ominaisuutensa takia, sopisi villan jauhaminen erityisesti raskasmetallien puhdistukseen.

6.2 Villan kemiallinen muokkaaminen ja sen vaikutukset

Keratiinipitoisten materiaalien kemikaalikäsittelyllä voidaan muokata näiden rakenteen molekyylien järjestystä, mikä voi parantaa villan adsorptiokykyä (Gosh & Collie 2014). Villaa voidaan käsitellä kemiallisesti esimerkiksi emäksisillä ja happamilla kemikaaleilla, koska näin päästään vaikuttamaan villan pH-arvoon, jolla on merkittävä vaikutus villan adsorptiokykyyn (Solongo et al. 2020 ja Ghafar et al. 2017). Metalleista Cu(II)-, Cd(II)- ja Co(II)-ionit sitovat Lewisin emäksiä kuten -OH, -NH₃ ja -CO, joita esiintyy laajasti proteiineissa. Pelkistämällä tai hapettamalla villaa voidaan lisätä sen metalli-ioneja sitovaa vaikutusta (Naik et al. 2010). Esimerkiksi hapettamalla villaa vetyperoksidilla ja tetraasetyylietyleenidiamiinilla voitiin parantaa villan sitomiskykyä kuparia ja sinkkiä kohti (Ghafar et al. 2017).

Villan pinnan rakennetta on pystytty muokkaamaan myös sen säteilykäsittelyllä esimerkiksi plasma-, UV- ja mikroaaltosäteilyn avulla. Yksi vaihtoehtoisista muokkausmenetelmistä

on elektronisuihku, joka pystyy tunkeutumaan tehokkaasti kuiturakenteeseen vaikuttaen tähän kokonaisvaltaisesti. (Porubská et al. 2014.) Myöhemmässä tutkimuksessa Porubská et al. (2016) käsitellessä lampaanvillaa 0-400 kGy elektronisuihkulla, havaittiin villan adsorptiokyvyn Cr(III)-ioneja kohti kasvavan. Säteilykäsittelyllä oli selkeä vaikutus adsorptiokapasiteettiin, sillä 400 kGy elektronikäsittely villa pystyi absorboimaan liki kaksinkertaisen määrän Cr(III)-ioneja kuin ilman elektronikäsittelyä. Säteilytys vaikuttaa happuneiden rikkiä sisältävien ryhmien muodostumiseen ja uusien karboksylaattien syntymiseen, jotka lisäävät adsorptiokapasiteettia. Suurimmalla säteilyannoksella kuidun kysteinihappo ja kysteiniidioksidi määrät lisääntyivät sekä keratiini runko murtui, mitkä vahvistivat kuidun kykyä adsorboida kromi-ioneja.

Plasmakäsittelystä tehdyt tutkimukset osoittavat, että villakuidun kemiallinen koostumus vaihtelee käytetyn plasmakaasun mukaan. Braniša et al. (2021) tutkimuksen mukaan plasmakäsittelyn jälkeen villakangasnäytteillä oli parempi kostuvuus, vetolujuus, pinnan sähköiset ominaisuudet, pinnan paksuus sekä suurempi värjäysnopeus huoneenlämpötilassa. Villan hydrofiilisyyttä ja värjäytyvyyttä on pystytty parantamaan lisäksi kohdistamalla tämän pinnalle koronapurkausta. Tämä kuitenkin muokkaa vain villakuidun pintaa ja siksi sitä sovelletaankin mieluummin tekstiiliteollisuuden sovelluksiin. (Braniša et al. 2021.)

Braniša et al. (2021) tutkimuksessa huomautetaan, että kemiallinen muokkaaminen on aina märkäprosessi, koska käytössä on kemikaaleja ja samalla tuotetaan jätevettä. Tämän takia villan kemiallinen muokkaus ei ole aina paras vaihtoehto sen ympäristöä kuormittavien tekijöiden takia. Näin ollen villan elektronisuihku käsittely olisi ympäristön kannalta parempi muokkausvaihtoehto, sillä se on täysin kuiva prosessi, johon ei tarvita liuottimia tai kemikaaleja (Porubská et al. 2014).

6.3 Koottuja tutkimuksia ja vertailua villakuitujen muokkaamisen vaikutuksesta villan adsorptio-ominaisuuksiin

Öljyn puhdistuksen tehokkuutta villaa käytettäessä voidaan vertailla käsittelemättömällä ja käsitellyllä lampaanvillalla. Taulukossa 1 on esitetty Sulyman et al. (2017) tutkimuksessa esitetty kontaktiajan riippuvuus villan adsorptiokykyyn maissiöljyn puhdistuksessa. Ad-

sorbenttina käytettiin 1,00 g pestyä lampaanvillaa. Saadut tulokset osoittavat, että noin 30 minuutin kontaktiajalla saadaan puhdistettua varsin tehokkaasti öljyä vedestä.

Taulukko 1: Lampaanvillan adsorptiokapasiteetti ja puhdistustehokkuus kontaktiajasta riippuen maissiöljyä puhdistettaessa. (Sulyman et al. 2017.)

| Kontaktiaika t [min] | Keskimääräinen puhdistusteho [%] | Keskimääräinen adsorbtiokapasiteetti [g/g] |
|----------------------|----------------------------------|--|
| 5 | 67,4±0,30 | 5,3±0,21 |
| 10 | 86,0±0,32 | - |
| 20 | 96,6±0,28 | 8,23±0,27 |
| 30 | 98,2±0,21 | - |
| 50 | 98,8±0,14 | 8,20±0,22 |
| 60 | 98,8±0,17 | 8,20±0,24 |

Taulukossa 2 on esitetty aikaisemman Radetic et al. (2008) tutkimuksen tuloksia, jossa adsorbenttina käytettiin muokattua villaa, joka sisälsi 78 % villaa ja 22 % polyesteriä. Sekoitevillan adsorbtiokykyä tutkittiin erilaisten öljyjen kanssa. Myös tässä kokeessa adsorbenttimateriaalia oli käytössä 1,00 g ja kontaktiaika oli 30 minuuttia. Muokatun villan adsorptiokapasiteetti on hieman käsittelemätöntä villaa suurempi, öljystä riippuen. Tämän perusteella villan muokkaus öljyn puhdistuksessa olisi perusteltua, vaikka se olisi tehokas adsorbentti jo sellaisenaan.

Taulukko 2: 78 % villaa ja 22 % polyesteriä sisältäneen sekoitemateriaalin adsorptiokapasiteetti erilaisia öljyjä käytettäessä. (Radetic et al. 2008.)

| Öljy tyyppi | Adsorbtiokapasiteetti öljyisessä vedessä [g/g] | Adsorbtiokapasiteetti öljyssä [g/g] |
|------------------|--|-------------------------------------|
| Dieselpolttoaine | 9,62 | 10,60 |
| Raakaöljy | 11,06 | 12,46 |
| Tavallinen öljy | 12,98 | 14,78 |
| Kasviöljy | 13,16 | 14,48 |
| Moottoriöljy | 15,80 | 15,73 |

Villalla on todettu olevan kyky vetää puoleensa metalli-ioneja. Taulukkoon 3 on listattu erilaisten villa-adsorptio kokeiden olosuhteita ja tuloksia. Taulukkoon pyrittiin valitsemaan tutkimuksia, joissa villaa on käsitelty tässä kirjallisuustyössä jo esitetyillä tavoilla. Tarkoituksena oli valita mahdollisimman erilaisia käsittely muotoja, jotta tehokkuuden erot tulisivat selkeämmin esille. Esitetyt tutkimukset ovat kuitenkin vain murto-osa lampaanvillalle tehdyistä tutkimuksille, joten tämä tulee ottaa huomioon. Adsorbenttina on myös nimenomaan käytetty lampaanvillaa eikä muita keratiinipohjaisia materiaaleja.

Taulukko 3: Lampaanvilla adsorbenttimateriaalien tehokkuus raskasmetalleja puhdistetussa

| Villa-adsorbentti | Puhdistettu metalli-ioni | Alkukonsentraatio [mg/l] | Puhdistuskyky adsorbentti grammaa kohti [mg/g] | Kontaktiaika [h] | pH | Lähde |
|--|-----------------------------|--------------------------|--|------------------|----------------------|---------------------------|
| Villa | Cu(II) | - | 10,49 | 24 | 5 | (Sheffield & Doyle 2005.) |
| Puhdistettu villa lyhyiksi paloiksi pilkottuna | Cr(VI) | 103 | 64,5 97,9 % | 120 | 1,5 | (Jumean et al. 2015) |
| Puhdistettu villa jauhattuna | Cr(VI) | 103 | 94,7 % | 120 | 1,5 | (Jumean et al. 2015) |
| Villajauhe kemiallisesti muokatusta villasta | Co(II) | 0,59-295 | 0,913 74,4 % | 1 | 8-10 | (Wen et al. 2010) |
| Puhdistettu ja murskattu villajauhe | Pb(II) | 100 | 12,787 | 0,67 | 6 | (Abdolahpour et al. 2019) |
| Kemiallisesti muokattu lampaanvilla | Cu(II) Au(III) | 700 700 | 51,92 197,12 | 48 48 | 5 2 | (Solongo et al. 2020) |
| Elektronisuihku käsitelty lampaanvilla (0-165 kGy) | Cu(II) | 17000 | 14,6 | 24 | - | (Porubská. et al. 2018a.) |
| Elektronisuihku käsitelty lampaanvilla (0-350 kGy) | Cr(III) Cd(II) Pb(II) | 0-62,4 0-90 0-300 | 2,08 4,95 10,15 | 24 | 3.43 5.78 4.86 | (Porubská et al. 2018b.) |

Taulukon 3 tulosten tutkimuksissa esille nousevat pH:n, kontaktiajan ja liuoksen alkukonsentraation merkitys. Esimerkiksi Sheffield & Doyle (2005) kokeessa pH:ta kasvattamalla saadaan adsorboitua suurempi pitoisuus Cu(II)-ioneja. Kuitenkin Abdolahpour ym. (2019)

tutkimuksessa puhdistettaessa Pb(II)-ioneja, korkein pH ei antanut suurinta puhdistustehokkuutta vaan optimaalisena pH-arvona voidaan pitää noin pH-arvoa 6. Tämän jälkeen pH:n kasvaessa puhdistusteho lähti laskemaan. Tästä voidaan huomata, että puhdistettavalla metallilla on vaikutus siihen, miten adsorptio muuttuu. Tutkimuksista voidaan myös päätellä, että pidemmällä kontaktiajalla saadaan aikaan tehokkaampi adsorptio. Aika ei vaikuta puhdistustehoon kuitenkaan lineaarisesti vaan hidastuu lopulta (Solongo et al. 2020, Abdolahpour et al. 2019 ja Sheffield & Doyle 2005). Myös konsentraation kasvaessa puhdistusteho kasvaa, kunnes se alkaa lopulta tasaantumaan (Wen et al. 2010 ja Abdolahpour et al. 2019).

Käsiteltäessä villaa elektronisäteilyllä huomataan käytetyllä säteilyllä ja konsentraatiolla olevan selkeä vaikutus adsorptiokapasiteettiin. Tässäkin tapauksessa puhdistettava metalli vaikuttaa siihen, miten adsorptio toimii. Porubská et al. (2018a) puhdistassa Cu(II)-ioneja havaitaan paljon vaihtelua säteilystä ja konsentraatiosta riippuen. Käytetty elektronisäteily oli välillä 0-165 kGy. Suurimmalla säteilyannoksella saatiin aikaan suurin adsorptiokapasiteetti, mutta konsentraation kasvaessa tämä alkoi laskemaan. Säteilyä ja konsentraatiota kasvattamalla saadaan parempia adsorptiotuloksia, mutta nopeasti tapahtuvien muutosten takia erilaisilla variaatioilla voidaan myös saada hyviä tuloksia aikaan. Porubská et al. (2018b) tutkimuksessa taas säteilyn ja konsentraation vaikutukset olivat paljon lineaarisemmat. Käytetty elektronisäteily oli välillä 0-350 kGy. Kaikkien metallien adsorptiokapasiteetit kasvavat konsentraation kasvaessa tasaisesti säteilyannoksesta riippumatta. Lopulta konsentraation kasvaessa alkaa näkymään muutoksia myös adsorptiossa. Sekä Cd(II)- ja Pb(II)-ioneilla suurin adsorptiokapasiteetti saadaan suurimmalla säteilyannoksella. Cr(III) kuitenkin saa suurimman kapasiteettinsa paljon pienemmällä 16 kGy annoksella.

Vertailtaessa villankäsittelymenetelmiä on otettava huomioon olosuhteet sekä puhdistettava metalli. Taulukosta 3 nähdään, että villan käsittelyllä saadaan aikaan hyviä tuloksia. Esimerkiksi kemiallisesti muokatulla villalla saadaan puhdistettua tehokkaasti esimerkiksi Cu(II)-ioneja. Elektronikäsittelyllä saadut tulokset jäävät pienemmiksi kuin kemiallisella käsittelyllä saadut tulokset, mutta näissä on otettava huomioon puhdistettava metalli.

7 Johtopäätökset

Lampaanvilla on monipuolinen materiaali, jonka ominaisuuksia on hyödynnetty jo satojen vuosien ajan. Suomalaisen lampaanvillan käyttö on kuitenkin jo pitkään ollut resurssiteho- tonta, koska suurin osa tuotetusta lampaanvillasta on päätynyt hävitykseen. Raakalam- paanvillaa pidetään lammasteollisuuden sivutuotteena, jonka jatkojalostaminen sellaise- naan vaatisi aikaa ja resursseja. Suomalaisen lammasteollisuuden ja materiaalitehokkuuden kannalta olisi erittäin merkittävää, jos jätevillaa saataisiin siirrettyä hyötykäyttöön ja villal- le saataisiin kehitettyä uudenlaisia sovelluskohteita. Tästä olisi hyötyä myös yhteiskunnan jätteenkäsittelylle ja lampureille, sillä resurssitehokas lammastuotanto tarjoaisi laskussa olleelle lammasalalle lisää tuloja.

Villakuitu koostuu pääasiassa keratiiniproteiineista, jotka mahdollistavat villan ainutlaatui- set ominaisuudet. Keratiini sisältämä kysteini pystyy muodostamaan vahvoja disulfidi- sidoksia, jotka tekevät siitä hydrofobisen, veteen liukenemattoman ja kestävä. Keratiinin mahdollistamien ominaisuuksien ansiosta sitä voidaan jalostaa erilaisiin teknisiin sovel- luksiin. Yksi uusi käyttökohte jätevillalle on sen hyödyntäminen vedenpuhdistuksessa adsorbenttimateriaalina. Villakuidun rakenteessa esiintyy elektronirikkaita happea, typpiä ja rikkiä sisältäviä funktionaalisia ryhmiä, aminohappojen sivuketjuja, joilla on korkea sitomiskyky metalli-ioneja ja väriaineita kohti. Useiden lampaanvillan adsorptiokykyä kä- sittelevien tutkimusten perusteella voidaan todeta lampaanvillan soveltuvan adsorbenttima- teriaaliksi vedenpuhdistukseen. Monien teknisten ominaisuuksien lisäksi villa on edullinen, biohajoava ja uusiutuva materiaali, joka pystyy mahdollistamaan kestävämpiä ja ympäris- töystävällisempiä ratkaisuja. Esimerkkinä villaa on pystytty myös regeneroimaan useita kertoja ilman, että sen puhdistuskyky heikkenee. Tämä ominaisuus tekisi villan käytöstä vedenpuhdistuksessa taloudellisesti kannattavan.

Vaikka villankuidun ominaisuudet on tunnettu jo pitkään, tutkimukset mahdollisista sovel- tuvuuskohteista ovat melko uusia. Noin kahdenkymmenen vuoden aikana on toteutettu useita erilaisia tutkimuksia, joissa villan rakenteellisia ominaisuuksia hyödyntäen pyritään löytämään ja kehittämään uudenlaisia puhdistusmenetelmiä. Villalla on pystytty puhdistaa vedestä onnistuneesti öljyä, orgaanisia yhdisteitä ja raskasmetalleja. Tutkimukset ovat käsitelleet, joko käsittelemättömän tai käsitellyn villan vaikutuksia.

Tässä työssä tarkemmin käsitellyissä öljyn ja metallien puhdistus- ja erotuskokeissa on saatu hyviä tuloksia. Öljynkäsittelyä voidaan selkeästi tehostaa villan muokkauksella ja öljyn ja adsorbentin kontaktaikaa pidentämällä. Myös metallien talteenotossa villan fyysisellä ja kemiallisella käsittelyllä on havaittu olevan adsorptiokapasiteettia kasvattavia vaikutuksia. Tähän kuitenkin vaikuttavat käytetyt olosuhteet ja erotettava metalli. Villaa adsorptiokapasiteettia on pystytty kasvattamaan myös muokkaamalla sitä säteilykäsittelyn avulla, jonka etuna on sen ympäristöystävällisyys.

Aiemman tutkimustiedon pohjalta voidaan todeta, että öljyn puhdistuksessa on päästy jo pitkälle, ja oikeita vesistöjen öljyvuotoja on pystytty puhdistamaan lampaanvilla hyödyntäen. Raskasmetallien tutkimuksessa on pitkälti tehty vain laboratoriotutkimuksia, joten seuraavana vaiheena olisikin pyrkiä kehittämään tutkimusta eteenpäin, jotta metallien puhdistusta voitaisiin toteuttaa suuremmassa teollisuuden mittakaavassa. Myös villan elektrokäsittelyä tulisi kehittää edelleen, koska tällä hetkellä se on vielä melko tehotonta kemialliseen käsittelyyn verrattuna.

Jotta suomalaista lampaanvilla voitaisiin myös alkaa hyödyntämään adsorbenttimateriaalina, tulisi suomalaista villatutkimusta syventää edelleen. Itse villakuitujen kemialliseen koostumukseen lampaan kasvatusmaalla ei ole merkitystä, minkä perusteella voidaan olettaa myös suomalaisen lampaanvillan soveltuvan adsorbenttimateriaaliksi. Konkreettinen tutkimus ja suomalaisen villan ominaisuuksien selvittäminen voisivat tarjota lisää tietoa myös kansainväliseen villan käyttökohteiden tutkimukseen. Tämän takia suomalaisen villan adsorptiotehokkuuden tutkiminen myös kokeellisesti olisi järkevää.

Lähteet

Abdolahpour, S., Abdolhadi, F. & Zahra, A. 2019. Removal of Pb(II) ion and safranin dye from aqueous solution by sheep wool. *Iranian journal of chemistry & chemical engineering-international English edition*. Vol. 38, nro. 5, s. 155-163.

Allafi, F., Hossain, M.S., Lalung, J., Shaah, M., Salehabdi, A., Ahmad, M.I. & Shadi, A. 2020. Advancements in applications of natural wool fiber: review. *Journal of natural fibers*. Vol. 19, nro. 2, s. 497-512.

Allafi, F.A., Hossain, M.S., Shaah, M., Lalung, J., Ab Kadir, M.O. & Ahmad, M.I. 2021. Waterless sterilization and cleaning of sheep wool fiber using supercritical carbon dioxide. *Textile research journal*. Vol. 92, nro. 5-6, s. 835-850.

Braniša, J., Kleinová, A., Jomová K., Weissabel, R., Cvik, M., Branišová, Z. & Porubská, M. 2021. Sheep wool humidity under electron irradiation affects wool sorptivity towards Co(II) ions. *Molecules: a journal of synthetic chemistry and natural product chemistry*. Vol. 26, nro. 17: 5206.

Crittenden, J.C., Borchardt, J.H. & Montgomery, W.H. 2012. *MWH's Water Treatment Principles and Design*. 3. p. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons.

Eläinsuojelulaki. 2010. Valtioneuvoston asetus lampaiden suojelusta 587/2010. [Viitattu 4.5.2022]. Saatavilla: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2010/20100587>

Euroopan unioni. 2012. Komission asetus (EU) N:o 1063/2012. Euroopan unionin virallinen lehti. [Viitattu 19.3.2022]. Saatavilla: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012R1063&from=GA>

Euroopan unioni. 2011. Komission asetus (EU) N:o 142/2011. Euroopan unionin virallinen lehti. [Viitattu 19.3.2022]. Saatavilla: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0142&from=en>

Euroopan unioni. 2018. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2018/851. Euroopan unionin virallinen lehti. [Viitattu 19.3.2022]. Saatavilla: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0851>

- Euroopan yhteisö. 2008. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2008/98/EY. Euroopan unionin virallinen lehti. [Viitattu 19.3.2022]. Saatavilla: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32008L0098>
- Euroopan yhteisö. 2009. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1069/2009. Euroopan unionin virallinen lehti. [Viitattu 19.3.2022]. Saatavilla: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1069&from=FI>
- CSIROPedia. 2011. Unravelling the structure of the wool fibre and other keratins. [Viitattu 8.2.2022]. Saatavilla: <https://csiropedia.csiro.au/Wool-fibre-structure/>
- Ghafar, A.H.H., Salem, T., Radwan, E.K., Atef El-Sayed, A., Embaby1, M.A. & Salama, M. 2017. Modification of waste wool fiber as lowcost adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Egyptian Journal of Chemistry*. Vol. 60, nro. 3, s. 395 – 406.
- Ghosh, A. & Collie S.R. 2014. Keratinous materials as novel absorbent systems for toxic pollutants. *Defence Science Journal*. Vol. 64, nro. 3, s. 209-221.
- Gong, H., Huitong, Z., Forrest, R.H.J., Shaobin, L., Jiqing, W., Jolon M, D., Yuzhu, L. & Hickford, J.G.H. 2016. Wool keratin-associated protein genes in sheep- a review. *Genes*. Vol. 7, nro. 6, p.24.
- Jumean, F.H., Khamis, M.I., Sara, Z.A. & AbouRich, M.S. 2015. Concurrent removal and reduction of Cr(VI) by wool: short and long term equilibration studies. *American journal of analytical chemistry*. Vol. 6, nro. 1, s. 47-57.
- Jó'zwiak-Nied, D. & Fantilli, A.P. 2020. Wool-reinforced cement-based composites. *Materials*. Vol. 13, nro. 16, p.3590.
- Kozłowski, R. & Mackiewicz-Talarczyk, M. 2020. Handbook of natural fibers. Volume 1, Types, properties and factors affecting breeding and cultivation. s. 258-274. 2. p. Duxford, England; Cambridge, Massachusetts; Kidlington, England: Woodhead Publishing.
- Korjenic, A., Klarić, S., Hadžić, A. & Korjenic, S. 2015. Sheep wool as a construction material for energy efficiency improvement. *Energies*. Vol. 8, nro. 6, s. 5765–5781.
- Laitinen, A. & Vanhanen, J. 2021. Villa: suomalaisesta lampaasta pehmeäksi neuleeksi. s. 12–105. 1. p. Helsinki, Readme.fi.

Lehto, M., Erkamo, E., Kuisma, R., Mäki, M., Haikonen, T., Jallinoja, M. & Kymäläinen, H.R. 2021. Luonnonvarakeskus. Elintarviketuotannon sivujakeiden hyödyntäminen: Liha-, kala- ja kasvituotannon sivujakeet. [Viitattu 11.3.2022]. Saatavilla: https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/547847/luke-luobio_68_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Luonnonvarakeskus. 2021. Kotieläinten lukumäärä. [Viitattu 11.3.2022]. Saatavilla: https://statdb.luke.fi/PXWeb/pxweb/fi/LUKE/LUKE_02%20Maatalous_04%20Tuotanto_12%20Kotielainten%20lukumaara/01_Kotielainten_lukumaara_kevaalla_ELY.px/table/ableViewLayout2/

McCabe, W.L., Smith, J.C. & Harriott, P. 2005. Unit operations of chemical engineering. 1. s. 496-809. 7. p. New York, McGraw-Hill.

Naik, R., Wen, G., MS, D., Hureau, S., Uedono, A., Wang, X., Liu, X., Cookson, P.G. & Smith, S.V. 2009. Metal ion binding properties of novel wool powders. *Journal of applied polymer science*. Vol. 115, nro. 3, s. 1642-1650.

Periolatto, M. & Gozzelino G. 2015. Greasy Raw Wool for Clean-up Process of Marine Oil Spil: from Laboratory Test to Scaled Prototype. *Chemical Engineering Transactions*. Vol. 43, s. 2269-2274.

Petek, B. & Marinšek Logar, R. 2020. Management of waste sheep wool as valuable organic substrate in European Union countries. *Journal of material cycles and waste management*. Vol. 23, nro. 1, s. 44-54.

Piesala, E. 2020. Miten Suomessa tuotettua villaa käytetään pienteollisuudessa Suomessa. Kandidaatintutkielma. Lapin yliopisto, Taiteiden tiedekunta, Sisustus- ja tekstiilimuotoilu. Rovaniemi. [Viitattu 20.4.2022]. Saatavilla: <https://piiku.fi/wp-content/uploads/2021/01/Eeva-Piesala-kandi-122020.pdf>

Plowman, J.E. 2003. Proteomic database of wool components. *Journal of Chromatography B*. Vol. 787, nro. 1, s. 63-76.

Popescu, C. & Höcker, H. 2007. Hair-the most sophisticated biological composite material. *Chemical society reviews*. Vol. 36, nro. 8, s. 1282-1291.

Porubská, M. Hanzlíková, Z., Braniša, J., Kleinová, A. Hybler, P., Fulöp, M. Ondruska, Jan. & Jomová, K. 2014. The effect of electron beam on sheep wool. *Polymer degradation and stability*. Vol. 111, s. 151-158.

Porubská, M. Hanzlíková, Z., Braniša, J., Hybler, P., Šprinclová, I. & Jomová, K. 2016. Sorption properties of sheep wool irradiated by accelerated electron beam. *Chemical papers*. Vol. 70, nro. 9, s. 1299-1308.

Porubská, M. Kleinová, A., Hybler, P. & Braniša, J. 2018 (a). Why natural or electron irradiated sheep wool show anomalous sorption of higher concentrations of copper(II). *Molecules*. Vol. 23, nro 12, p.3180.

Porubská, M. Hanzlíková, Z., Braniša, J., Jomová, K., Fülöp, M. & Hybler, P. 2018 (b). Electron beam irradiated sheep wool-Prospective sorbent for heavy metals in wastewaters. *Separations and purification technology*. Vol. 193, s. 345–350.

Pölkki, M. 2022. “Tosi hyvältä näyttää” -Korona ajoi ihmiset nyhjäämään koteihinsa ja se sai yllättävän toimialan kukoistamaan. Helsingin Sanomat. [Viitattu 28.2.2022]. Saatavilla: <https://www.hs.fi/kotimaa/art-2000008618303.html>

Radetic, M., Ilic, V., Radojevic, D., Miladinovic, R., Jovic, D. & Jovancic, P. 2008. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. *Chemosphere*. Vol. 70, nro. 3. s. 525–530.

Rajabinajad, H., Bucişcanu, I.I. & Maier, S.S. 2018. Current approaches for raw wool waste management and unconventional valorization: a review. *Environmental Engineering and Management Journal*. Vol. 18, nro. 7, s.1439-1456.

Ray, P., Sabria, M.A., Ibrahima, T.H., Khamish, M. & Jumeanb, F.H. 2018. Design and optimization of a batch sequential contactor for the removal of chromium(VI) from industrial wastewater using sheep wool as a low-cost adsorbent. *Desalination and water treatment*. Vol. 113, s. 109-113.

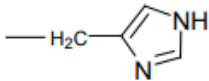
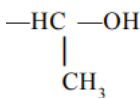
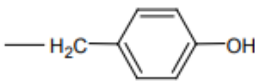
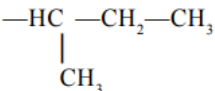
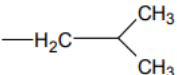
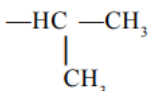
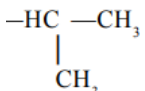
Salem Allafi, F.A., Hossain, M.S., Ab Kadir, M.O., Hakim Shaah, M.A., Lalung, J. & Ahmad, M.I. 2021. Waterless processing of sheep wool fiber in textile industry with supercritical CO₂: Potential and challenges. *Journal of cleaner production*. Vol. 285, p.124819.

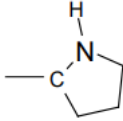
- Sheffield, A. & Doyle, M.J. 2005. Uptake of copper(II) by wool. *Textile research journal*. Vol. 75, nro. 3. s. 203-207.
- Simpson, WS., Crawshaw, G. & Textile Institute (Manchester, England). 2002. Wool: Science and Technology. s.130–133. Burlington, Elsevier Science.
- Sitra. 2018. Mitä nämä käsitteet tarkoittavat? [Verkkodokumentti]. [Viitattu 6.2.2022]. Saatavilla: <https://www.sitra.fi/artikkelit/mita-nama-kasitteet-tarkoittavat/>
- Solongo, E., Shiomori, K. & Oyuntsetseg, B. 2020. Effective adsorption of Au(III) and Cu(II) by chemically treated sheep wool and the binding mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 8, nro 5, p.104021.
- Sulyman, M., Namiesnik, J. & Gierak, A. 2017. Greener cleaner: Sheep wool fiber as renewable sources for oil spill cleanup. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*. Vol. 5, nro. 2. s. 84-92.
- VWR. 2020. Tolueenin käyttöturvallisuustiedote asetuksen (EY) N:o 1907/2006 mukaisesti. [Viitattu 29.4.2022]. Saatavilla: <https://www.isvet.fi/ckeditor/plugins/fileman/Uploads/turvallisuustiedotteet/Tolueeni.pdf>
- VWR. 2022. Petroolieetterin käyttöturvallisuustiedote asetuksen (EY) N:o 1907/2006 mukaisesti (REACH). [Viitattu 29.4.2022]. Saatavilla: https://fi.vwr.com/assetsvc/asset/fi_FI/id/7896446/contents
- Wen, G., Rippon, J.A., Brady, P.R., Wang, X.G., Liu, X. & Cookson, P.G. 2009. The characterization and chemical reactivity of powdered wool. *Powder technology*. Vol. 193, nro. 2, s. 200-207.
- Wen, G., Naik, R., Cookson, P.G., Smith, S.V., Liu, X. & Wang, X.G. 2010. Wool powders used as sorbents to remove Co^{2+} ions from aqueous solution. *Powder technology*. Vol. 197, nro. 3, s. 235-240.
- Wiedemann, S.G., Ledgard, S.F., Henry, B.K., Yan, M.J., Mao, N. & Russell, S.J. 2015. Application of life cycle assessment to sheep production systems: investigating co-production of wool and meat using case studies from major global producers. *The international journal of life cycle assessment*. Vol. 20, nro. 4, s. 463-476.

Zoccola, M., Montarsolo, A., Mossotti, R., Patrucco, A., Tonin, C. & Loizidou, M. 2015. Green hydrolysis as an emerging technology to turn wool waste into organic nitrogen fertilizer. *Waste and biomass valorization*. Vol. 6, nro. 5, s. 891–897.

Liite 1:

Taulukko I Keratiinisen lampaanvillan aminohappokoostumukset (Mukaiillen: Gosh & Collie 2014.)

| Ryhmä | Nimi | Sivuketju | Lampaanvilla [mol%] |
|--|-----------------|--|---------------------|
| Aminohapot, joilla on karboksyyli-ryhmä sivuketjussa | Aspargiinihappo | $-\text{H}_2\text{C} - \text{COOH}$ | 7,0-11,0 |
| | Glutamiinihappo | $-(\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$ | 12,0-13,8 |
| Aminohapot, joilla on aminoryhmä sivuketjussa | Lysiini | $-(\text{CH}_2)_4 - \text{NH}_2$ | 3,0-3,4 |
| | Arginiini | $-(\text{CH}_2)_3 - \text{NHC}(\text{NH}_2) - \text{NH}_2$ | 3,3-10,2 |
| | Histiidiini |  | 0,8-1,3 |
| Aminohapot, joilla on hydroksyyli-ryhmä sivuketjussa | Seriini | $-\text{H}_2\text{C} - \text{OH}$ | 8,5-10,9 |
| | Treoniini |  | 5,8-6,4 |
| | Tyrosiini |  | 3,3-5,9 |
| Aminohapot, jotka sisältävät rikkiä | Kysteiini | $-\text{H}_2\text{C} - \text{SH}$ | 5,8-11,3 |
| | Metioniini | $-(\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{CH}_3$ | 0,4-0,6 |
| Aminohapot ilman reaktiivisia ryhmiä sivuketjussa | Isoleusiini |  | 3,1-3,5 |
| | Leusiini |  | 6,8-8,1 |
| | Valiini |  | 5,1-6,4 |
| | Fenyylialaniini |  | 2,1-3,6 |

| | | |
|----------|--|---------|
| Glysiini | -H | 4,6-9,4 |
| Alaniini | -CH ₃ | 3,3-8,1 |
| Proline |  | 5,7-7,1 |
