SELLULOOSAPOHJAISTEN TEKSTIILIEN VÄRJÄYS LUONNONVÄRIAINEILLA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2024

Ada Juujärvi

Tarkastaja: Tutkijatohtori Krista Koljonen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT-Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Ada Juujärvi

Selluloosapohjaisten tekstiilien värjäys luonnonväriaineilla

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2024

52 sivua, 7 kuvaa, 3 taulukkoa ja 1 liite

Tarkastaja: Tutkijatohtori Krista Koljonen

Avainsanat: luonnonväriaine, selluloosamuuntokuitu, värjäys, biopeittausaine

Ympäristötietoisuuden myötä luonnonväriaineet ovat nousseet vaihtoehdoksi tekstiilien värjäyksessä käytettäville synteettisille väriaineille. Ainutlaatuisten värisävyjen lisäksi ne tuovat usein tekstiileille lisäarvoa, kuten antimikrobisuus-, antioksidanttisuus- ja UV-suojausominaisuuksia. Tällä hetkellä luonnonväriaineiden käyttöä kuitenkin rajoittavat mm. huonot värintoisto- ja kestävyysominaisuudet. Maailman eniten tuotettujen kuitujen, kuten puuvillan ja polyesterin, valmistus kuluttaa paljon vettä ja kuormittaa ympäristöä. Tähän vastaten Suomessa on viime vuosina kehitetty menestykkäästi monia uusia selluloosamuuntokuituja, joiden värjäysprosessia ja siihen liittyviä tekijöitä on yhä tärkeämpää ymmärtää.

Tässä kirjallisuustyössä käydään läpi luonnonväriaineiden lähteitä, ominaisuuksia, kemiallisia rakenteita, etuja ja hyötyjä, uuttoprosesseja sekä tarkastellaan niiden tämänhetkistä teollista käyttöastetta ja markkinoita. Lisäksi työssä kuvataan lyhyesti erilaisia selluloosapohjaisia muuntokuituja ja niiden valmistustapoja. Työhön valittiin kolme selluloosapohjaista tekstiilimateriaalia, puuvilla, lyocell ja nanoselluloosakalvo, joiden värjäystä eri luonnonväriaineilla ja värjäytymiseen vaikuttavia tekijöitä tarkastellaan esimerkkikohtaisesti. Lopuksi pohditaan, mitkä tekijät vaikuttavat luonnonväreillä värjäytymiseen, kuvataan värin ja selluloosan kemiallisia vuorovaikutuksia ja pohditaan, miten pintoja voidaan muokata värin kiinnittymisen tehostamiseksi. Työssä haastateltiin BioColour-konsortion johtajaa, Helsingin yliopiston professoria Riikka Räisästä.

Työssä selvitettiin, että selluloosapohjaisen tekstiilin värjäytymiseen luonnonväriaineilla vaikuttaa käytetty kuitu, väriaine, värjäyksen lämpötila, pH ja käsittelyaika sekä käytetty peittausaine. Luonnonväriaineiden kiinnittyminen selluloosakuituihin on yleensä heikkoa ja edellyttää positiivisesti varautuneiden peittausaineiden käyttöä tai väriaineiden kompleksointia. Selluloosakuitujen värjäytyvyyttä voidaan parantaa esim. aminoryhmiä sisältävillä biopeittausaineilla tai modifioimalla kuituja ja väriaineita.

LYHENNELUETTELO

CAGR	Compound Annual Growth, kertyvä vuotuinen kasvuprosentti
CNC	Cellulose Nanocrystal, selluloosananokide
CNF	Cellulose Nanofibrill, selluloosananofibrilli
DP	Degree of Polymerization, polymeerin polymeroitumisaste
MCC	Microcrystalline Cellulose, mikrokiteinen selluloosa
MFC	Microfibrillated Cellulose, mikrofibrillioitu selluloosa
NMMO	N-Methylmorpholine-N-oxide, N-metyylimorfoliini-N-oksidi
VTT	Technical Research Centre of Finland, Teknologian tutkimuskeskus

TERMINOLOGIA

Aluna	Yleisnimitys useille kemiallisille yhdisteille, jotka ovat alkalimetallien kaksoissulfaatteja. Esimerkkinä yleisin kaliumaluna tai kalialuna ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$), joka on kaliumin ja alumiinin kaksoisuola eli alumiinikaliumsulfaattidodekahydraatti, jota voidaan käyttää luonnonkuitujen peittaukseen ennen värjäämistä.
CNF	Selluloosananofibrillit ovat yleensä mekaanisella käsittelyllä selluloosasta valmistettuja kuituja.
K/S	Kulbeka-Munkin yhtälöllä saatava arvo, joka kuvaa tekstiilin värjäystuloksen syvyyttä.
Kitosaani	Uusiutuva polyelektrolyytti, jota valmistetaan deasetyloimalla äyriäisjätteiden kuoren kitiiniä. Sitä käytetään tekstiilien viimeistely- ja liimausaineena, mutta myös värjäyksen biopeittausaineena, sillä se omaa positiivisen varauksen happamassa ympäristössä.
Kuparisulfaatti	Metallisuola, jota käytetään yleisesti peittausaineena tekstiilien värjäyksessä. Värjäyksessä se muuttaa yleensä keltaisen sävyn vihertäväksi ja punaisen ruskeaan taittavaksi.
Luonnonvärit	Väriaineet, joita saadaan mm. kasveista, mineraaleista ja hyönteisistä. Suurin osa luonnollisista väriaineista on kasvivärejä, jotka ovat peräisin kasvien eri osista, kuten juurista, marjoista, kuoresta, lehdistä ja puusta, ja muista biologisista lähteistä, kuten sienistä.
Muuntokuitu	Luonnon raaka-aineesta, kuten selluloosasta ja proteiinista, valmistettu kuitu. Kemiallisesti valmistettuja selluloosapohjaisia muuntokuituja ovat esim. viskoosi, lyocell ja Infinna™.
NMMO	N-metyylimorfoliini-N-oksidi, jota käytetään eukalyptusmassan liuottamiseen lyocell-kuidun valmistuksessa.

Peittaus	Tekstiilimateriaalin käsittely metallisuoloilla värjäyksessä ja painannassa. Peittausaineet kiinnittävät värin värjättävään materiaaliin.
Proteiinikuitu	Eläinten, hyönteisten ja nilviäisten muodostamia kuituja, kuten villa, silkki ja kashmir.
Reaktiivivärit	Puuvillan ja selluloosakuitujen värjäämisessä eniten käytetty väriryhmä (Reactive dyes). Näihin kuuluvat värit kiinnittyvät tekstiilikuituun kovalenttisin sidoksin.
Soijaproteiini	Soijapavuista valmistettu proteiini, jossa on amiiniryhmiä, jotka muodostavat happamassa pH:ssa positiivisia ioniryhmiä.
Tanniinit	Parkkihappoja, jotka ovat polyfenolisia yhdisteitä koostuen flavonoidiyksiköistä. Ne muodostavat vahvoja sidoksia proteiinien ja muiden makromolekyylien kanssa. Tanniinihappoja on käytetty laajalti tekstiilien värjäyksessä ja nahan parkitsemisessa.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Lyhenneluettelo

Terminologia

1 Johdanto 7
2 Selluloosapohjaiset tekstiilit 9
2.1 Selluloosan hierarkkinen rakenne 9
2.2 Puuvilla 10
2.3 Selluloosamuuntokuidut 11
3 Luonnonväriaineet 14
3.1 Erilaiset väriainelähteet 14
3.2 Kemialliset rakenteet 16
3.3 Edut ja haitat 19
3.4 Teollinen käyttöaste ja kaupalliset näkymät 21
4 Luonnonväriaineiden erotus ja tuotanto 25
4.1 Uuttomenetelmät 25
4.2 Jälkikäsittelyt 27
5 Selluloosapohjaisten tekstiilien värjäys luonnonväriaineilla 28
5.1 Puuvillakuidun värjäys jaavanjambolaanipuun hedelmällä 29
5.2 Lyocell-kuidun värjäys keikarinkukan hedelmällä 31
5.3 Nanoselluloosakalvojen (CNF) värjäys sipulinkuorella 32
6 Värjäytymiseen vaikuttavia tekijöitä 36
6.1 Selluloosan kemialliset vuorovaikutukset luonnonväriaineiden kanssa 37
6.2 pH:n vaikutus väriin 37
6.3 Selluloosan muokkaus värin kiinnittymisen tehostamiseksi 38
7 Johtopäätökset 41
Lähteet 42

Liitteet

Liite 1. BioColour-konsortion johtajan, Helsingin yliopiston professorin Riikka Räisäsen haastattelu

1 Johdanto

Tekstiiliteollisuutta pidetään yhtenä suurimmista ympäristöä saastuttavista aloista. Arviolta 20 % kaikesta vesien pilaantumisesta aiheutuu tekstiilien käsittelystä, kuten värjäysprosesseista. (Lara et al., 2022.) Nykyään 90 % käyttämistämme vaatteista on värjätty synteettisillä väriaineilla, jotka valmistetaan uusiutumattomista öljyvaroista. Synteettisissä väriaineissa olevat myrkylliset kemikaalit voivat vaikuttaa haitallisesti ympäristön lisäksi myös ihmisen terveyteen. (Willis, 2023.) Ympäristösäännösten ja -lainsäädännön käyttöönotto useissa maissa sekä kuluttajien tietoisuus ovat kannustaneet ekologisesti kestävämpien ja terveellisempien värjäysvaihtoehtojen tutkimiseen ja kehittämiseen (Lara et al., 2022). Tämän myötä luonnonväriaineet, joita saadaan mm. kasveista, mineraaleista ja hyönteisistä, ovat nousseet vaihtoehdoksi synteettisille väreille. Luonnonvärit eivät ainoastaan tuota pehmeitä ja tyylikkäitä värejä, vaan niillä on myös mahdollista tuoda värjättävälle materiaalille toiminnallisia ominaisuuksia, kuten UV-suojaus ja antimikrobisuus. (Che & Yang, 2022.)

Myös uusille, vastuullisimmille tekstiilikuiduille on jatkuvasti enemmän kysyntää. Tällä hetkellä maailman eniten tuotettujen kuitujen, puuvillan ja polyesterin, valmistus kuluttaa paljon vettä ja kuormittaa ympäristöä. Suomessa pitkän kehitystyön tuloksena on kehitetty menestykkäästi monia uusia selluloosamuuntokuituja, joita voidaan valmistaa bio- ja kierrätyspohjaisista raaka-aineista. Näiden tuotantoprosessit ovat huomattavasti ympäristöystävällisempiä kuin nykyisin käytössä olevat prosessit. (Pylkkänen et al., 2021.)

Proteiinikuitujen värjäämisestä luonnonväriaineilla löytyy paljon tutkimusta. On selvitetty, että villa ja silkki värjäytyvät luonnonväreillä parhaiten. Sen sijaan selluloosakuitujen värjääminen luonnonväriaineilla on haastavaa ja värjättyjen selluloosatekstiilien sävyt jäävät selkeästi vaaleimmiksi kuin proteiinikuitujen. (Räisänen et al., 2015.) Koska tulevaisuudessa uusilla selluloosamuuntokuiduilla voidaan korvata perinteisten tekstiilien käyttöä, lisää tutkimusta selluloosan ja luonnonväriaineiden välisistä vuorovaikutuksista sekä muista värjäytymiseen vaikuttavista tekijöistä tarvitaan, jotta saadaan parempi käsitys selluloosamateriaalien värjäysprosessista.

Tässä kandidaatintyössä perehdytään selluloosapohjaisten tekstiilien värjäykseen luonnonväriaineilla. Työssä esitellään luonnonväriaineiden erilaiset lähteet, kemialliset rakenteet,

edut, haitat ja uuttoprosessit, sekä tarkastellaan luonnonväriaineiden teollista käyttöastetta ja markkinoita. Lisäksi työssä kuvataan puuvilla ja erilaisten selluloosamuuntokuitujen valmistusprosessit. Työssä tarkastellaan esimerkkikohtaisesti kolmen erilaisen selluloosapohjaisen tekstiilin, puuvillan, lyocellin ja nanoselluloosakalvojen (CNF), värjäystä eri luonnonväriaineilla. Työssä selvitetään, miten luonnonväriaine kiinnittyy selluloosapintaan ja mitkä kuidun ominaisuudet ja värjäysolosuhteet edesauttavat värin tarttumista. Kandidaatintyö on toteutettu kirjallisuuden ja BioColour -konsortion johtajan, Helsingin yliopiston professorin Riikka Räisästä haastattelun perusteella (Liite 1).

2 Selluloosapohjaiset tekstiilit

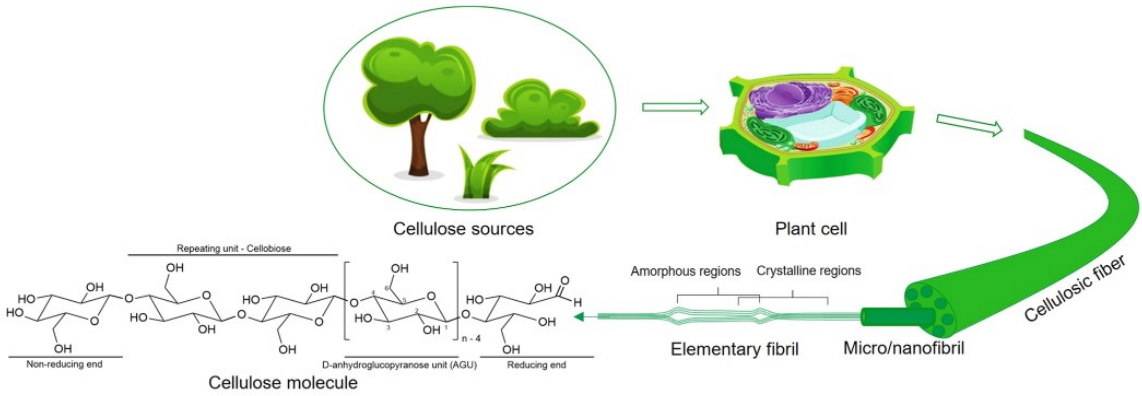
Viskoosikuituja on valmistettu selluloosasta 1980-luvulta lähtien ja puuvillasta on tehty tekstiilejä vuosisatojen ajan (Wilkes, 2001). Pitkäaikainen tekstiilien kehitystyö Suomessa on tuottanut viime vuosina monia uusia selluloosapohjaisia innovaatioita ja selluloosan liuotus- ja muuntotekniikoita. Näiden tuloksena ovat syntyneet mm. Infinna™-, Ioncell®-, Kuura®-, Spinnova®- ja Biocelsol-kuidut, jotka ovat askel kohti kestävämpää tekstiilituotantoa. Tässä luvussa käsitellään näiden selluloosamuuntokuitujen lisäksi selluloosan hierarkkista rakennetta ja puuvillaa tekstiilikuituna.

2.1 Selluloosan hierarkkinen rakenne

Selluloosa on puissa ja kasveissa yleisesti esiintyvä ja yksi tärkeimmistä ihmisen hyödyntämistä uusiutuvista ja biohajoavista polymeereistä. Selluloosaa on käytetty tuhansien vuosien ajan mm. energianlähteenä ja rakennusmateriaalina. (Schurz, 1999; Klemm et al., 2005.) Se on erityisesti paperien, pakkausten sekä tekstiilien raaka-aine, mutta soveltuu myös monien uusien innovatiivisten nanoselluloosien, kuten selluloosananofibrillien (CNF), selluloosananokiteiden (CNC) ja bakteeriselluloosan, valmistamiseen (Kangas, 2014). Selluloosa on siksi kestävän kehityksen kannalta tärkeä polymeeri ja raaka-aine.

Selluloosa on lineaarinen polysakkaridi, joka koostuu useista glukoosimolekyyleistä. Toistuva rakenneyksikkö rakentuu kahdesta anhydroglukoosirenkaasta, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa kovalenttisella happisidoksella renkaiden C1- ja C4-hiilten välillä. Tämä sidos tunnetaan myös β 1–4 glukosidisidoksena. (Moon et al., 2011.) Rakenneyksiköt ovat ns. tuolimuodossa, hydroksyyliryhmät ekvatoriaalisessa ja vetyatomit aksiaalisissa asemissa, ja joka toinen rakenneyksikkö on kiertynyt 180 astetta molekyyliakselin ympäri (Isotalo, 2004). Rakenneyksiköiden muoto antaa selluloosalle kyvyn muodostaa vahvoja vetysidoksia hydroksyyliryhmien kautta selluloosamolekyylin sisälle ja molekyylien välille (Dufresne, 2017). Vetysidokset tekevät selluloosasta vakaan polymeerin ja kestävän kuidun (Moon et al., 2011). Selluloosan polymeroitumisaste (DP) kuvaa rakenneyksiköiden määrää selluloosaketjussa (Isotalo, 2004). Esimerkiksi raakapuuvillan DP on yli 3000, kun taas viskoosikuduille se on 250–500. Valkaistujen paperisellujen ja liukosellujen DP vaihtelee 800–

1200 välillä, riippuen lopputuotteen laadusta. (Palsanen, 2012.) Kuvassa 1 on esitetty selluloosan hierarkkinen rakenne ja toistuva rakenneyksikkö.



Kuva 1. Selluloosan hierarkkinen rakenne käyden läpi selluloosalähteet, puusolun ja selluloosakuidun koostuen mikro- ja nanofibrilleistä ja jakautuen alkeisfibrilliin ja selluloosamolekyylin kemialliseen kaavaan (Almeida et al., 2023).

Selluloosaketjut ovat aggregoituneet alkeisfibrilleiksi (elementary fibrils, halkaisija 1,5–3,5 nm), mikrofibrilleiksi (micro/nanofibrils, MFC/CNF, halkaisija 10–30 nm) ja edelleen mikrofibrillikimpuiksi (halkaisija satoja nm). Lujasti toisissaan kiinni olevien mikrofibrillien eristäminen kuiduista mekaanisesti, kemiallisesti ja entsymaattisesti on energiaa vaativa prosessi, mutta erilaisia esikättelyjä on kehitetty energian kulutuksen vähentämiseksi. (Lohtander-Piispa, 2022.)

2.2 Puuvilla

Puuvilla on yleisin ja tekstiiliteollisuudessa eniten käytetty luonnonkuitu, jota saadaan puuvillakasvin siemenkodasta (Yu, 2015). Se on polyesterin jälkeen maailman toiseksi eniten tuotettu tekstiilikuitu. Vuonna 2020 puuvillan osuus globaalista kuitutuotannosta oli 23 %, joka vastaa noin 26 miljoonaa tonnia. (Pylkkänen et al., 2021.) Puuvillakuidusta lähes 90 % on selluloosaa, 2–6,4 % hemiselluloosaa, 0–5 % ligniiniä ja alle 1–7 % pektiiniä (Ansell &

Mwaikambo, 2009). Puuvillassa olevan selluloosan DP on 9000–15000 ja kiteisyysaste 73 %, kun taas puun selluloosan vastaavat arvot ovat 600–1400 ja 35 % (Cotton Incorporated, 2024). Puuvillakuidun uloin kerros on vahamainen kutikula, joka estää kosteuden pääsyn kuidun sisäosiin. Puuvillan soluseinämä jakaantuu primaariseen ja sekundaariseen soluseinämään, ja kuidun keskellä kulkee sen ontto ydin, lumen. Yksittäinen puuvillakuitu koostuu nauhamaisista selluloosamikrofibrilleistä, jonka myötä kuitu kiertyy kuituakselinsa ympäri. Tämän takia pitkittäinen puuvillakuitu näyttää kierteiseltä nauhalta. (Yu, 2015.) Puuvilla on vahva, taipuisa ja pehmeä kuitu, ja siitä valmistetut tuotteet ovat miellyttävän tuntuisia päällä. Lisäksi puuvillalla on erittäin hyvä kosteudenimukyky. (Pylkkänen et al., 2021.)

Puuvillan valmistuksessa kuidut poistetaan puuvillakasvien siemenkodista, jonka jälkeen ne puhdistetaan. Puhdistuksen jälkeen kuidut karstataan, kammataan, kehrätään langaksi ja lopulta kudotaan kankaaksi. (Gerritsen et al., 2016.) Puuvillan viljely vaatii paljon maapinta-alaa ja vettä, minkä vuoksi se ei ole ympäristön kannalta kestävää. Lisäksi viljelyssä käytetään paljon erilaisia kemikaaleja ja torjunta-aineita, mikä köyhdyttää maaperää ja saastuttaa vesistöjä. Viljelyn negatiivisia vaikutuksia pyritään vähentämään erilaisten sertifikaattien ja ohjelmien avulla, jotka ohjaavat viljelijöitä kohti kestävämpää tuotantoa. Lisäksi puuvillaa voidaan kierrättää ja hyödyntää uudelleen. (Pylkkänen et al., 2021.)

2.3 Selluloosamuuntokuidut

Selluloosapohjaiset muuntokuidut ovat kemiallisesti valmistettuja ja biohajoavia kuituja, joiden raaka-aineena käytetään yleisimmin eri puulajeista, kuten koivusta, eukalyptuksesta, pyökistä, kuusesta ja männystä, saatavaa selluloosaa. Selluloosamuuntokuituja voidaan myös valmistaa myös kierrätetystä, selluloosaa sisältävästä materiaalista. Vuonna 2020 selluloosamuuntokuituja tuotettiin noin 6,8 miljoonaa tonnia, ja niiden osuus globaalista kuitutuotannosta oli noin 6 %. Tällä hetkellä selluloosamuuntokuiduista viskoosin lisäksi tuotetuimpia ovat modaali, lyocell ja kupro. Muuntokuitujen valmistusprosessit eroavat toisistaan mm. selluloosan liuotukseen käytettävien kemikaalien perusteella. (Pylkkänen et al., 2021.)

Lyocellia valmistetaan liuottamalla pääasiassa eukalyptuspuun selluloosaa orgaanisilla liuottimilla, yleensä N-metyylimorfoliinioksidilla (NMMO). Tuotantoprosessi on huomattavasti lyhyempi ja ympäristöystävällisempi kuin esimerkiksi viskoosin tuotantoprosessi. Lyocell-kuidut valmistetaan ilmarakokehruumenetelmällä, jossa selluloosasta, vedestä ja

NMMO:sta sekoitetaan liuos, joka puristetaan suulakkeiden läpi kuitusäikeiksi. Tämän jälkeen muodostuneet kuitusäikeet upotetaan vettä ja NMMO:ta sisältävään kehruukylpyyn, jossa säikeet palautuvat takaisin kiinteään olomuotoon. Lopuksi kuidut pestään, viimeistellään ja kuivataan ennen langan kehruuta. Lyocell on vahva ja pehmeä kuitu, ja sillä on hyvä kosteudenimu- ja kosteudensiirtokyky. (Pylkkänen et al., 2021.)

Infinna™-kuitua valmistetaan selluloosakarbamaattimenetelmällä tekstiiliteollisuuden jätteestä. Raaka-aineeksi soveltuvat myös muut selluloosapitoiset jäte- ja sivuvirrat, kuten kierrätyskartonki ja -paperi. Kuidun valmistuksessa raaka-aineen alkukäsittely räätälöidään käytettävän raaka-aineen perusteella. Jos raaka-aineena käytetään tekstiilijätettä, prosessi alkaa lajittelusta ja mekaanisesta repimisestä, jonka jälkeen selluloosakuitu erotetaan muista kuiduista liuottamalla. Karbamointivaiheessa selluloosa reagoi urean kanssa, ja tästä vaiheesta alkaen kuidun valmistus etenee samalla tavalla raaka-aineesta riippumatta. (Pylkkänen et al., 2021.) Selluloosakarbamaateissa osa selluloosan toistuvien yksiköiden hydroksyyliryhmistä (-OH) on korvattu karbamyyliryhmällä (-O-CO-NH_2) (Palsanen, 2012). Prosessista syntyvä selluloosakarbamaattipulveri liuotetaan nesteeksi ja neste kehrätään selluloosakarbamaattikuiduksi. Infinna™ on pehmeä ja vahva kuitu, jolla on luonnollinen, puuvillan kaltainen tuntu. Lisäksi kuidulla on luonnollinen antimikrobinen ominaisuus. (Pylkkänen et al., 2021.)

Myös Ioncell®-kuidun raaka-aineena käytetään selluloosapitoisia jäte- ja sivuvirtoja, kuten tekstiilijätettä ja kierrätyspaperia ja -pahvia. Selluloosaa liuotetaan ionisella nesteellä, minkä jälkeen kuidut valmistetaan ilmarakokehruumenetelmällä. Myrkytön ionineste on veden lisäksi ainut prosessissa käytettävä kemikaali. Ioncell®-kuitu tuntuu pehmeältä päällä, se on erittäin vahvaa ja sillä on silkkimäinen hohde. (Pylkkänen et al., 2021.) Kuura®-kuidun valmistuksessa käytetään liukosellun sijaan kuivaamatonta havupuusta valmistettua paperisellua, joka liuotetaan ioniseen nesteeseen. Kuitu on ominaisuuksiltaan lyocellin kaltaista. (Suomen Tekstiili & Muoti, 2024.)

Spinnova®-kuitua valmistetaan hienontamalla sellumassaa mikrofibrilloiduksi selluloosaksi (MFC). Tällä hetkellä Spinnova valmistaa kuitua FSC-sertifioidusta puusellusta, mutta raaka-aineena voidaan käyttää myös esimerkiksi selluloosaa sisältävää tekstiilijätettä tai nahkajätettä. Raaka-aine käsitellään mekaanisesti ilman kemiallista liuotusta, jonka jälkeen se prosessoidaan mikrofibrilloiduksi selluloosaksi, joka puristetaan paineella suulakkeiden läpi. Lopuksi suulakekehrätyt kuidut kuivataan ja kehrätään langaksi. Spinnova®-kuitu

muistuttaa eniten puuvillaa tai pellavaa ja sen lämmöneristävyys on villan kaltainen. (Pylkkänen et al., 2021.)

Biocelsol-kuidun valmistuksessa käytetään pääasiassa puusta saatavaa liukosellua, mutta myös paperisellu ja tekstiilijätteestä erotettu selluloosa soveltuvat raaka-aineeksi. Kuidun valmistuksessa selluloosa käsitellään entsyymeillä, liuotetaan kylmäalkalimenetelmällä ja kehrätään kuiduiksi märkäkehruumenetelmällä. Liukosellua käytettäessä kuituja ei tarvitse valkaista ollenkaan, sillä kuitujen vaaleus on sama kuin lähtömateriaalin. Prosessissa ei myöskään käytetä myrkyllisiä kemikaaleja, eikä siitä aiheudu haitallisia päästöjä. Biocelsol-kuitu on ominaisuuksiltaan viskoosin kaltainen ja pehmeämpää kuin puuvilla. (Suomen Tekstiili & Muoti, 2024.)

3 Luonnonväriaineet

Luonnonvärianeet ovat luonnonvaroista peräisin olevia väriaineita, joita saadaan kasveista, mineraaleista sekä eläin- ja mikrobiperäisistä luonnonvaroista, kuten hyönteisistä ja bakteereista (Saxena & Raja, 2014). Luonnonvärit voidaan jaotella väriainelähteen lisäksi myös monella muulla tapaa, kuten kemiallisen rakenteen tai värjäysmenetelmän mukaan. Värjäysmenetelmän mukaan luonnonvärit jaotellaan mm. peitta-, kyyppi-, suora-, happo-, emäs- ja dispersioväriaineisiin. (Pizziato et al. 2023.) Perinteisesti luonnonvärien käyttö on rajoittunut käsityö- ja laboratoriotason toimintaan, jossa luonnonkuituja värjätään pääosin omaan henkilökohtaiseen käyttöön (Che & Yang, 2022). Nykyään luonnonväriaineilla on kuitenkin monipuolisempia käyttötarkoituksia ja niiden sovellusmahdollisuudet ovat laajentuneet (Räisänen et al., 2015).

Luonnonväriaineilla voidaan värjätä lähes kaikkia luonnonkuituja, kuten villaa, silkkiä ja puuvillaa, ja niiden on todettu soveltuvan myös joidenkin synteettisten kuitujen värjäämiseen. Sopivilla menetelmillä kierrätetyt tai biohajoavat tekokuidut, kuten polyesteri ja polylaktidi, sopivat luonnonväreillä värjättäväksi. (Räisänen et al., 2015.) Tekstiilien lisäksi luonnonvärejä voidaan käyttää myös esimerkiksi elintarvikkeiden ja lääkkeiden värjäykseen sekä nahan käsittelyyn (Saxena & Raja, 2014).

Uusiutuvat ja biohajoavat luonnonväriaineet ovat kestäviä vaihtoehtoja, joilla on potentiaalia ympäristöystävällisten tuotteiden ja tuotantomenetelmien kehityksessä (Räisänen et al., 2015). Luonnonväriaineiden hyödyntäminen erityisesti olemassa olevista jätevirroista edistää kiertotaloutta. Monilla luonnonväriaineilla on myös bioaktiivisia ominaisuuksia, kuten antimikrobisia, antioksidanttisia ja UV-suojaavia ominaisuuksia, jotka tuovat materiaaleille funktionaalisia ominaisuuksia ja lisäarvoa. (Lohtander-Piispa, 2022.)

3.1 Erilaiset väriainelähteet

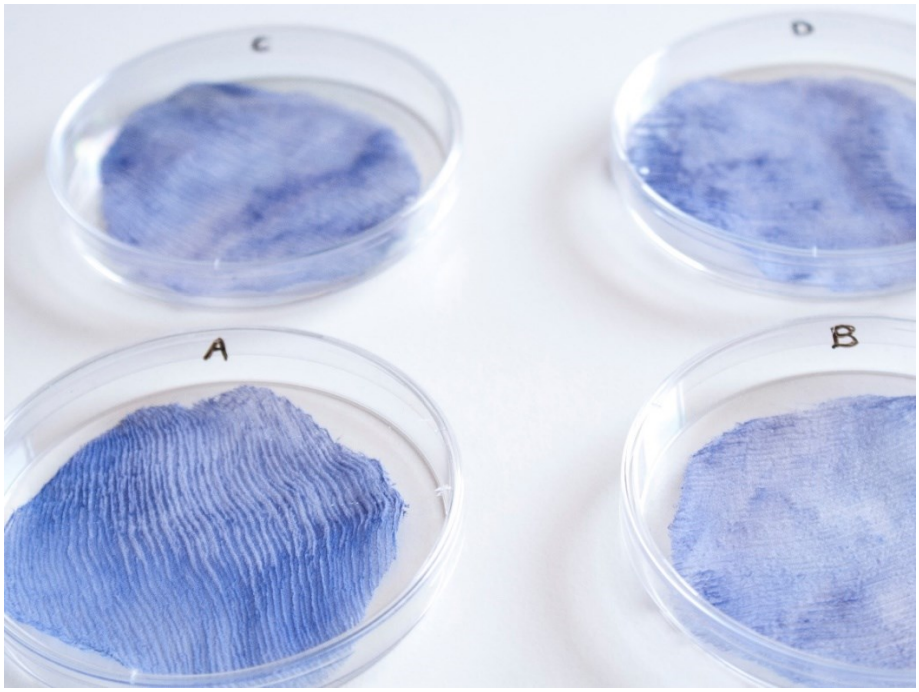
Lähes jokainen materiaali, joka on jollain tavalla värillinen, soveltuu väriaineiden valmistamiseen (Räisänen et al., 2015). Kasvipohjaiset väriaineet ovat yleisimpiä luonnonvärejä ja jopa yli 500 kasvilajia on tunnistettu väriainelähteiksi (Saxena & Raja, 2014; Verma &

Gupta, 2017). Kasvien sisältämiä väriyhdisteitä uutetaan niiden eri osista kuten varsista, lehdistä, juurista, kuorista, kukista ja hedelmistä. Myös jäkäliä ja leviä voidaan käyttää väriaineiden tekoon. (Räisänen et al., 2015.)

Sininen on ollut yksi kysytyimmistä luonnonväriaineista. Sitä saadaan indigoväriainetta tuottavista kasveista, kuten väri-indigosta (*Indigofera tinctorian*), värimorsingosta *(Isatis tinctoria)* ja väritattaresta *(Polygonum tinctorium)*. (Räisänen et al., 2015; Lohtander-Piispa, 2022.) Suurin osa kasviperäisistä luonnonväreistä on kuitenkin puna-oranssi-keltaisen sävyisiä (Che & Yang, 2022). Punaista väriä saadaan mm. matarakasvien, kuten aho- ja keltamataran, juurista. Keltaisen värin lähteitä on useita, sillä lähes kaikista vihreistä kasvinosista saadaan jonkinlaista keltaista sävyä. Merkittäviä keltaisen värin lähteitä ovat muun muassa kurkuman juurakot, sahramin kukan luotit ja ruostehappomarja, mutta sitä saadaan myös koivusta, kanervasta ja liekokasveista. (Räisänen et al., 2015.) Vihreää väriä voidaan saada esim. nokkosista ja kuusenhavuista, ja ruskeaa väriä sammaleista ja jäkälistä (Hintsanen, 2023).

Eläinperäisistä luonnonväriaineista suurin osa saadaan hyönteisistä, ja saadut värit ovat useimmiten punaisen sävyisiä (Saxena & Raja, 2014). Punaista väriä saadaan esimerkiksi kilpikirvoista ja kotiloista (Räisänen et al., 2015). Luonnonvärejä saadaan myös maaperästä. Esimerkiksi malakiitti ja ultramariini ovat luonnossa esiintyviä mineraalipigmenttejä (Saxena & Raja, 2014.) Mineraaleja käytetään myös peittausaineina luonnonvärien kiinnittämiseen ja värin kestävyyden parantamiseen (Verma & Gupta, 2017).

Sienten ja mikrobien väriaineominaisuuksia tutkitaan myös paljon. Kuvassa 2 on pieniä silkkinäytteitä, joihin on käytetty bakteerivärjäystä. Sienten kattava kirjo sekä niiden yksinkertaisuus eliöinä lisäävät kiinnostusta etsiä mahdollisuuksia ja vaihtoehtoja väriaineiden tuotantoon. Sienillä värjätessä saadaan punaisia, keltaisia, rusehtavia ja vihreitä sävyjä. Mikrobeilla värjätään jo jonkin verran tekstiilejä, esimerkiksi kotelosieniin kuuluvalla punahomelajilla, *Fusarium oxysporumilla*, voidaan värjätä villaa oranssinpunaiseksi. (Räisänen et al., 2015.) Mikrobien käyttö tekstiilivärinä on kannattavaa, sillä niitä voidaan helposti kasvattaa kontrolloiduissa olosuhteissa ilman kalliita kemikaaleja (Saxena & Raja, 2014).



Kuva 2. Bakteereilla värjättyjä silkkinäytteitä (Luchtman & Siebenhaar, 2024).

Teollisuuden tuotantoprosessien jätteet, ruuantuotannon sivuainevirrat sekä ylijäämäraaka-aineet sisältävät myös paljon sellaisia yhdisteitä, joita voidaan mahdollisesti hyödyntää tekstiilivärjäyksessä. Tuotantoalojen jätteen hyötykäyttöä tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti tarjoten paljon erilaisia mahdollisuuksia. Suomessa merkittävän potentiaalisen väriainelähteen muodostavat metsäteollisuuden hakkuujätteet. Myös puun kuoressa ja lehdissä, marjojen ja hedelmien puristusjätteessä sekä vihannesten ja muiden kasvien kuorijätteessä on väriaineiksi soveltuvia yhdisteitä. (Räisänen et al., 2015.) Esimerkiksi pajun kuori sisältää monia polyfenolisia yhdisteitä, kuten salisiiniä ja tanniinia. Fenoliset ja hapettuneet yhdisteet antavat keltaisen ja ruskean värin pajun kuoresta erotetulle väriuutteelle. (Lohtander, 2018; Lohtander-Piispa, 2022.)

3.2 Kemialliset rakenteet

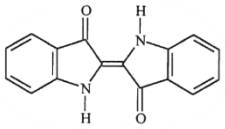
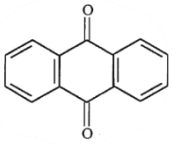
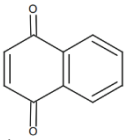
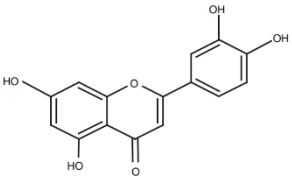
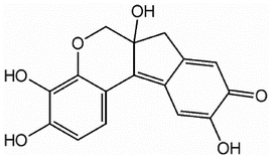
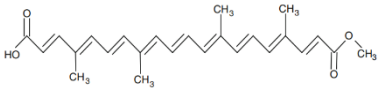
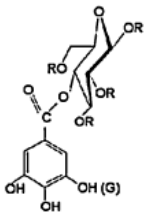
Luonnonväriaineet ovat kemialliselta rakenteeltaan hyvin moninaisia ja monimutkaisia (Saxena & Raja, 2014; Räisänen et al., 2015). Synteettisistä väriaineista poiketen luonnonvärit ovat yleensä seos läheisesti sukua olevista kemiallisista yhdisteistä (Saxena & Raja, 2014). Ne voidaan kuitenkin jakaa rakenteensa perusteella muutamaan pääryhmään: indigoidit,

antrakinonit, naftokinonit, flavonoidit, dihydropyraanit, karotenoidit ja tanniinipohjaiset (Prabhu & Bhute, 2012; Saxena & Raja, 2014). Pääryhmät voidaan edelleen jakaa omiin alaryhmiinsä.

Indigoidien pääväriaine on indikaani, glukoosin ja indoksyylin muodostama glykosidi, jota esiintyy indigokasvien lehdissä (Głowacki et al., 2012; Prabhu & Bhute, 2012). Indigoidien ryhmään kuuluva indigo on ryhmän tärkein väriaine, ja samalla myös tärkein sinisen värin lähde luonnonvärien joukossa. Indigo on veteen liukenematon, joten tekstiilien värjäyksessä se ensin pelkistetään värittömään vesiliukoiseen muotoon. Värjäyksen jälkeen väritön muoto hapettuu ilman hapen vaikutuksesta ja palautuu alkuperäiseen muotoonsa. (Saxena & Raja, 2014.) Muihin luonnonväriaineisiin verrattuna indigon valonkesto-ominaisuudet ovat erinomaiset (Lohtander-Piispa, 2022).

Kinonien rakenne koostuu fuusioituneista bentsenoidirenkaista, jonka myötä rakenne on hyvin pysyvä (Prabhu & Bhute, 2012; Räisänen et al., 2015). Antrakinonien ryhmään kuuluu kattavasti eri luonnonväriaineita, erityisesti punaisia ja keltaisia sävyjä tuottavia luonnonvärejä. Naftakinonit tuottavat niin ikään punaisia, oransseja ja keltaisia sävyjä. (Saxena & Raja, 2014; Dulo et al., 2021.) Flavonoidit ovat happea sisältäviä heterosyklisiä aromaattisia yhdisteitä, jotka tuottavat muun muassa punaisia, oransseja, keltaisia ja sinisiä värejä. Flavonoideihin lukeutuvat muun muassa flavonolit, isoflavonoidit, auronit, kalkonit ja antosyaanit. (Prabhu & Bhute, 2012; Räisänen et al., 2015.) Dihydropyraanit ovat kemialliselta rakenteeltaan läheisesti sukua flavonoidille, ja ne tuottavat punaisia, violetteja ja mustia sävyjä (Norton, 1996; Prabhu & Bhute, 2012). Karotenoidien rakenne koostuu pitkästä ja lineaarisesta polyeeniketjusta, jossa konjugoitunut kaksoissidos ja yksinkertainen sidos vuorottelevat. Karotenoidit tuottavat sävyjä vaaleankeltaisesta syvänpunaiseen. (Räisänen et al., 2015.) Tanniinit ovat polyfenolisia yhdisteitä, jotka muodostavat vahvoja sidoksia proteiinien ja muiden makromolekyylien kanssa. Ne tuottavat keltaisen, ruskean, harmaan ja mustan eri sävyjä. Tanniinit voivat myös lisätä muiden väriaineyhdisteiden affiniteettia kuituun, jonka vuoksi ne soveltuvat myös biopeittausaineiksi värjäysprosessissa. (Aguilar et al., 2007; Saxena & Raja, 2014.) Luonnonväriaineiden pääryhmien väriainelähteet, kemialliset rakenteet sekä ryhmien tuottamat värit on esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Luonnonväriaineiden pääryhmät kemiallisen rakenteen mukaan.

Väriaineryhmä	Väriainelähde	Väriaineen perusrunko	Väri	Lähteet
Indigoidit	- indigokasvit - morsinko - väritatar	 indigo	- sininen	Vankar, 2000; Räisänen et al., 2015
Antrakinonit	- matara - verihelttaseitikki - kokenillikirva	 antrakinoni	- punainen - keltainen	Vankar, 2000; Räisänen et al., 2015
Naftokinonit	- hennapensas - saksanpähkinä	 lawsone	- punainen - oranssi - keltainen	Saxena & Raja, 2014; Dulo et al., 2021
Flavonoidit	- lepät - kanerva - puna-apila - marja-aronia - sipuli - jaavanjambolaanipuu	 luteoliini	- punainen - oranssi - keltainen - sininen	Saxena & Raja, 2014; Räisänen et al., 2015
Dihydropyraanit	- sinipuu - brasilianke-salpinia - sappankesalpinia	 hematoksyliini	- punainen - violetti - musta	Norton, 1996; Vankar, 2000; Synnovis, 2018
Karotenoidit	- pietaryrtti - kehäkukka - ruskolevät	 biksiini	- punainen - oranssi - keltainen	Saxena & Raja, 2014; Räisänen et al., 2015
Tanniinipohjaiset	- paju - tammi - keltapuu - jalokastanja -granaattiomena	 gallotanniini	- keltainen - ruskea - harmaa - musta	Aguilar et al., 2007; Räisänen et al., 2015

Kuten pääryhmien kemiallisista rakenteista nähdään, luonnonväriaineet sisältävät OH-ryhmiä, jotka tekevät niistä vesiliukoisia. Vesiliukoisuutta lisää myös se, että suurin osa väriaineista esiintyy luonnossa erilaisina sokerijohdannaisina (Räisänen et al., 2015). Luonnonväriaineiden kemialliset rakenteen vaikuttavat pitkälti siihen, millä tavoin yhdisteet reagoivat kuidun kanssa.

3.3 Edut ja haitat

Tekstiilivärien ominaisuuksia voidaan tarkastella monesta eri näkökulmasta, ja luonnonyhdisteet tarjoavat väriominaisuuksien lisäksi muita kiinnostavia etuja. Luonnonväriaineita pidetään yleisesti ympäristöystävällisempinä verrattuna synteettisiin väriaineisiin, jotka valmistetaan uusiutumattomista öljyvaroista (Saxena & Raja, 2014). Koska luonnonväriaineet tulevat uusituvista luonnonvaroista ja ovat biohajoavia, ne ovat myös vähemmän saastuttavia eivätkä välttämättä aiheuta myrkyllisten kemikaalien kerääntymistä ympäristöön (Lara et al., 2022). Väriaineen uuttamiseen käytetty kasvi voidaan myös helposti kompostoida ja käyttää lannoitteena, mikä vähentää väriaineiden valmistuksessa syntyvän jätteen määrää (Saxena & Raja, 2014).

Luonnonväriaineet ovat usein myrkyttömiä, eivätkä sisällä karsinogeenejä, minkä vuoksi ne ovat ihmisen terveydelle vähemmän haitallisia kuin synteettiset väriaineet (Lara et al., 2022). Luonnonväriaineet ovat usein kasvien sekundaarisia aineenvaihduntajärjestelmiä, eli ne suojaavat kasveja erilaisilta stressitekijöitä, kuten liialliselta säteilyltä (Räisänen et al., 2015). Tämän myötä luonnonväriaineilla on mahdollista tuoda värjättävälle materiaalille erilaisia toiminnallisia ominaisuuksia (Che & Yang, 2022). Luonnonväriaineilla värjätyt tekstiilit voivat esimerkiksi suojata UV-säteilyltä, sillä luonnonväriaineet absorboivat UV-alueella, jolloin värjätyn tekstiilin läpi iholle päässeen säteilyn määrä vähenee (Räisänen et al., 2015). Monilla luonnonväriaineilla on myös antioksidanttisia ja antimikrobisia ominaisuuksia ja monet tutkijat ovat raportoineet, että myös nämä ominaisuudet siirtyvät värjättyyn tekstiiliin (Saxena & Raja, 2014). Luonnonväriaineet voivat tuoda tekstiileihin myös muita toiminnallisia ominaisuuksia, kuten hajunpoiston ja rypistymisen eston. Luonnonväriaineiden etuna ovat myös niiden pehmeät, hienovaraiset ja tyylikkäät värit. (Che & Yang, 2022.) Kuvassa 3 on esitetty viidellä eri luonnonvärillä värjättyjä tekstiilejä.

Kuva 3. Kultapiiskulla, värimataralla, kokenillikirvalla, sinipuulla ja resedatilla värjätyt puuvilla-, viskoosi-, villa-, kuiturami -ja bambunäytteet (Fröse et al., 2019).

Vaikka luonnonväriaineita pidetään ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona synteettisille väreille, niiden käyttöön liittyy kuitenkin joitakin rajoittavia tekijöitä. Yksi suurimmista esteistä luonnonvärien laajalle käytölle ovat niiden huonot värinkesto-ominaisuudet. Tärkeintä tekstiilin suorituskyvyn ja käyttökohteen arvioinnissa on, miten tekstiilin väri kestää valoa ja pesua. Vain muutama luonnonväri täyttää nykyajan tekstiilivaatimusten mukaiset värinkesto-ominaisuudet. (Saxena & Raja, 2014.) Tämän vuoksi värjäyksessä käytetään usein peittausaineita, jotka kiinnittävät värin kuituun parantaen samalla värin kestävyyttä. Nämä kuidun, peittaus- ja väriaineen väliset sidokset sekä myös peittausaineen kemiallinen koostumus vaikuttavat merkittävästi luonnonväreillä värjättyjen tekstiilien värinkestävyyteen. (Periyasamy, 2022.) Usein peittausaineina käytetään myrkyllisiä metallisuoloja, joiden käyttö ei ole ympäristön kannalta kestävää (Pizzicato et al., 2023). Peittausaineiden käytöstä huolimatta luonnonvärien kiinnittyminen kankaaseen voi olla heikkoa, minkä takia värjäyksessä käytettävään veteen voi jäädä huomattava määrä väriaineita (Saxena & Raja, 2014).

Koska luonnonvärien käytössä tarvitaan ylimääräinen peittausvaihe, värjäysaika on usein pidempi verrattuna synteettisiin väriaineisiin (Saxena & Raja, 2014). Värjäysprosessi vaatii myös usein huomattavan määrän vettä ja raaka-ainetta (Pizzicato et al., 2023).

Luonnonväriaineiden hyödyntämistä suuremmassa mittakaavassa rajoittaa erityisesti yhteensopimattomuus olemassa olevien koneiden kanssa, alhainen tuotto, tuotantokustannukset ja saatavuus (Lohtander-Piispa, 2022). Myös niiden huonosti toistettavissa olevat sävyt rajoittavat käyttöä huomattavasti. Luonnonväreillä saataviin sävyihin vaikuttaa moni eri tekijä, kuten luonnonväriaineen ominaisuudet, lajike ja maaperä sekä värjäyksessä käytetyn veden mineraalipitoisuus ja pH. Tämän vuoksi standardoituja sävyjä on hyvin hankala saavuttaa ja toistaa. (Pizzicato et al., 2023.) Taulukkoon 2 on koottu luonnonväriaineiden edut ja haitat.

Taulukko 2. Luonnonväriaineiden edut ja haitat.

Edut	Haitat
• uutettu uusiutuvista luonnonvaroista • ympäristöystävällisiä ja biohajoavia • usein myrkyttömiä ja ihmisen terveydelle harmittomia • toiminnalliset ominaisuudet (esim. UV-suojaus ja antimikrobisuus) • ainutlaatuiset ja pehmeät sävyt	• huonot värinkesto-ominaisuudet • vaatii peittausaineiden käyttöä • pitkä, paljon vettä ja raaka-ainetta kuluttava prosessi • eivät sovellu moniin kaupallisiin värjäyskoneisiin • huonosti toistettavat sävyt • alhainen tuotto • rajoitettu saatavuus • korkeammat tuotantokustannukset

3.4 Teollinen käyttöaste ja kaupalliset näkymät

Tällä hetkellä luonnonväriaineiden vuotuinen osuus kaikista väreistä on noin 1 % (Lohtander, 2018). BioColour-konsortion johtajan Riikka Räisäsen (2024) mukaan niillä olisi kuitenkin kysyntää enemmän kuin mitä niitä tällä hetkellä tuotetaan. Luonnonvärien vuotuisen kasvuvauhdin (CAGR) vuosien 2023–2030 välillä ennustetaan olevan 8,4 % ja niiden markkinoiden arvioidaan nousevan 5,4 miljardiin dollariin vuoteen 2030 mennessä. Kasvipohjaisten luonnonväriaineiden markkinaosuus on suurin, vuonna 2022 se oli noin 1,6 miljoonaa

dollaria. (IndustryARC, 2024.) Jotta luonnonväriaineista saadaan kilpailukykyinen vaihtoehto synteettisille väreille, on pohdittava ja arvioitava mm. raaka-aineen saatavuutta, luonnonvärien värintoisto- ja kestävyysominaisuuksia, uutto- ja värjäystekniikoiden soveltuvuutta, potentiaalisia markkinoita sekä kuluttajien vastaanottavuutta luonnonväreillä värjättyjä tuotteita kohtaan.

Vaikka luonnosta löytyy valtava määrä väriaineita, suurin osa niistä ei sovellu tekstiilien värjäykseen. Luonnonvärien tuotantoon on tärkeää valikoida sopivia kasvilajeja, jotka soveltuvat nykyaikaisiin viljelykäytäntöihin sekä kestävään tekstiilivärjäykseen teollisessa mittakaavassa. (Che & Yang, 2022.) Viljelyyn tulisi myös valita sellaisia kasveja, joiden väriaineilla on hyvät valon- ja pesunkesto-ominaisuudet. Samalla on tärkeää varmistaa, ettei värikasvien viljely vie maa-alaa ruuan tuotannolta. Teollisuuden tuotantoprosessien jätteiden sekä ruuantuotannon sivuainevirtojen käyttö luonnonväriaineiden raaka-aineena voisi tarjota kestävän ja innovatiivisen vaihtoehdon viljelyn rinnalle. Sivuvirtoja hyödyntämällä väriaineiden tuotantokustannukset tulisivat myös selvästi alhaisemmiksi kuin niiden kustannukset viljelytuotannossa. (Räisänen et al., 2015.)

Luonnonväriaineiden laajamittainen hyödyntäminen myös edellyttää, että vain parhaimpia ja tasalaatuisia väriaineita käytetään. Tämä vaatii tietoa kunkin kasvilajikkeen tuottamasta väriainekoostumuksesta ja -pitoisuudesta väriaineen eristämisen jälkeen. Lisäksi on tunnettava koostumukseltaan ja muilta ominaisuuksiltaan veden ja peittausaineen laatu sekä värjättävä materiaali. Jos kehitystyö lähtee raaka-ainetasolta, värjäystuloksen toistettavuutta voidaan parantaa. (Räisänen et al., 2015.) Parantamalla peittaus- ja värjäysmenetelmiä myös luonnonvärien kestävyyttä voidaan parantaa (Saxena & Raja, 2014). On myös ehdotettu, että luonnonväriaineille luotaisiin oma standardi, joka huomioisi niiden ominaispiirteet, kuten värisävyjen vaihtelut, herkkyyden pH:n vaihtelulle ja heikomman valonkeston synteettisiin väreihin verrattuna (Räisänen et al., 2015).

Uusien teknologien käyttö värjäysprosesseissa on vielä suhteellisen vähäistä tekstiiliteollisuudessa (Lara et al., 2022). Luonnonväriaineiden laajamittainen käyttö edellyttää värjäys- ja painoprosessien kehittämistä juuri käytettäville väriaineille sopiviksi, sillä luonnonväriaineet ovat hyvin moninaisia ja niiden kiinnittymismekanismit kuituihin riippuu paljon käytettävistä luonnonväriaineista ja kuiduista. Uusien menetelmien tulisi olla sovellettavissa laajamittaiseen toimintaan ja mielellään jo olemassa oleviin laitteisiin. (Räisänen et al., 2015.) Lisäksi on arvioitava useita prosessien kustannuksiin liittyviä muuttujia, kuten veden-

ja energiankulutusta, jotta värjäysprosessi olisi sekä ympäristön että talouden kannalta kestävä (Lara et al., 2022).

Yhä useammat ympäristötietoiset yritykset ja tuotemerkit ovat pyrkineet edistämään luonnonvärjäystä eri tasoilla. Suomesta löytyy useita pienyrityksiä, joiden tuotevalikoimaan kuuluu luonnonväreillä värjättyjä tuotteita. Esimerkiksi Riihivilla valmistaa suomenlampaan villasta tehtyä lankaa, joka on käsinvärjätty luonnonväriaineilla. Sirinä-designin tuotteisiin sen sijaan kuuluu luonnonväriaineilla kuvioitu nokkoskangas. (Räisänen et al., 2015.) Marimekko toi ensimmäiset suomalaisella indigolla painetut tuotteensa markkinoille keväällä 2021. Väri on uutettu Suomessa kasvatetusta värimorsingosta, jota on käytetty kankaiden värjäämiseen jo tuhansien vuosien ajan, mutta jota ei tätä ennen ole hyödynnetty teollisessa mittakaavassa. Väriuutteen kehittämisestä on vastannut kumppaniyritys Natural Indigo Finland, joka on tutkinut myös muiden väriaineiden uuttamista teollisuuden sivuvirroista, kuten sipulinkuorista. (Marimekko, 2021.) Kuvassa 4 on värimorsingolla painettu Marimekon paita.

Kuva 4. Värimorsingolla painettu Marimekon paita (Marimekko, 2024).

Myös jotkin suuret kansainväliset tuotemerkit kokeilevat tapoja sisällyttää luonnonväriaineilla värjättyjä tuotteita tuotevalikoimaansa. Jättiyritys Puma lanseerasi vuonna 2020 urheiluvaatemalliston ”Design to fade”, joka on kokonaan värjätty bakteereilla ja niiden avulla (Kukka, 2020). Mallistossa ei käytetty ollenkaan tekstiilinkäsittely- tai kiinnitysaineita, minkä vuoksi värit muuttuvat ja haalistuvat luonnollisesti ajan kuluessa (Puma, 2020). Myös Patagonia on hyödyntänyt luonnonvärejä tuotteissaan, ja he ovat käyttäneet mm. paitojen värjäyksessä karmiinia (Laughlin, 2017).

Vaikka luonnonväriaineiden hyödyntäminen on keskittynyt pitkälti pienyritysten toimintaan, kansainväliset esimerkit osoittavat suuren mittaluokan tuotannon olevan mahdollista. Luonnonväriaineilla voidaan myös värjätä onnistuneesti joitakin synteettisiä kuituja, mikä laajentaa merkittävästi niiden soveltamisalaa ja markkinoita, sillä synteettisillä kuiduilla on tällä hetkellä hallitseva asema tekstiilimarkkinoilla (Che & Yang, 2022). Yritysten tulisi panostaa tuotesuunnitteluun ja kuluttajien kannalta mielekkäisiin ja merkityksellisiin tuotteisiin. Luonnonvärien markkinaetuna on erityisesti niiden tuomat toiminnalliset ominaisuudet sekä ympäristöystävällisyys verrattuna synteettisiin väreihin. Todennäköisesti ainakin suomalaiset kuluttajat assosioivat kaiken luonnonmukaisen, mukaan lukien luonnonvärit, terveyteen ja hyvinvointiin, mikä auttaa luonnonväreillä värjättyjen tuotteiden markkinoinnissa. On myös ehdotettu, että voitaisiin kehittää standardoitu merkki, jonka avulla kuluttaja tietää tuotteen olevan luonnonväriaineilla viimeistelty (Räisänen et al., 2015). Tämä auttaisi tuotteita erottumaan edukseen ja herättämään kuluttajan mielenkiinnon.

4 Luonnonväriaineiden erotus ja tuotanto

Luonnonvärien tekoon käytettävät kasvit on keräyksen jälkeen esikäsiteltävä ja varastoitava, jotta niitä voidaan käyttää ympäri vuoden tekstiilien värjäysprosesseihin. Yleensä kasvit kuivataan ja jauhetaan, jolloin ne säilyvät oikein varastoituna, esimerkiksi ilmatiiviissä pusseissa, jopa vuosia. Jauheinen muoto myös helpottaa väriaineen uuttamista. (Saxena & Raja, 2014.) Kuivauksen aikana kasvien väripigmenteissä tapahtuu entsymaattista hydrolyysiä, minkä seurauksena liukoisuutta lisäävät sokeriosat irtoavat väriä tuottavista rakenneosista. Tämän seurauksena jotkin värianeet, kuten antrakinonit, muuttuvat värjäyksen kannalta suotuisampaan muotoon. Reaktio kuitenkin myös heikentää joidenkin väriaineiden, kuten flavonoidien, värjäysominaisuuksia. Tällaisille väriaineille esimerkiksi kylmäkuivaus on parempi vaihtoehto, sillä siinä ei tapahdu sokeriosien irtoamista. (Räisänen et al., 2015.)

Monet luonnonvärien valmistajat myyvät jauhettua kasvimateriaalia sellaisenaan, mutta nämä jauheet eivät sovellu käytettäväksi erilaisissa värjäyskoneissa. Tekstiili toimii ikään kuin suodattimena, jolloin väriainehiukkaset jäävät sen sisään tehden värjäyksen lopputuloksesta epätasaisen. Väriaineen pitoisuus kasveissa on pieni, yleensä noin 0,5–5 %, ja kasvit sisältävät useita muita yhdisteitä, kuten veteen liukenemattomia kuituja, hiilihydraatteja ja proteiineja. Puhdistettujen luonnonvärien valmistamiseksi väriaine on ensin uutettava kasvista. Sopiva uuttomenetelmä valitaan väriaineiden luonteen ja liukoisuusominaisuuksien perusteella ja uuttoliuotin kohdevärin mukaan. (Saxena & Raja, 2014; Pizzicato et al., 2023.)

4.1 Uuttomenetelmät

Vesiuutto on yksi vanhimmista ja yksinkertaisimmista luonnonväriaineiden uuttamiseen käytetyistä menetelmistä. Menetelmässä väriainetta sisältävä raaka-aine ensin murskataan pieniksi paloiksi tai jauhetaan, jonka jälkeen raaka-ainetta keitetään vedessä tietyn ajan. Tämän jälkeen seos suodatetaan ja suodosta käytetään väriaineena värjäykseen. (Prabhu & Bhute, 2012.) Uutto- ja suodatusprosessi voidaan toistaa tarvittaessa moneen kertaan. Vesiuutto on turvallinen menetelmä, ja uutetta voidaan helposti käyttää tekstiileihin. Haittapuolina ovat pitkä uuttoaika, suuri vesimäärä ja vähäinen väriaineen saanto, sillä vain vesiliukoiset väriainekomponentit uutetaan. Liuotinuutto on vastaavanlainen menetelmä, mutta siinä

uuttaminen tapahtuu orgaanisilla liuottimilla, kuten etanolilla tai metanolilla. Vesiuuttoon verrattuna saanto on parempi, sillä menetelmällä voidaan uuttaa myös veteen liukenemattomia yhdisteitä. Lisäksi uuttoon voidaan käyttää alhaisempia lämpötiloja, mutta liuotinuuton haittapuolena ovat kuitenkin mahdolliset myrkylliset liuotinjäämät. Uutto voidaan myös tehdä emäksisissä tai happamissa olosuhteissa, jolloin puhutaan happo- ja emäsuutosta. Tällöin glykosidien hydrolyysi helpottuu ja saanto paranee, sillä monet väriaineet ovat glykosidien muodossa. Emäksiset olosuhteet voivat kuitenkin myös vahingoittaa väriainetta, sillä monet väriaineet ovat pH-herkkiä. (Pizzicato et al., 2023.)

Perinteisten uuttomenetelmien rinnalle on syntynyt myös uusia tehokkaampia menetelmiä, jotka eivät vaadi korkeita lämpötiloja, pitkiä uuttoaikoja tai suuria liuotinmääriä. Uudempia menetelmiä ovat esimerkiksi ultraääni- ja mikroaaltoavusteinen uutto sekä paineistettu ja ylikriittinen nesteuutto. (Pizzicato et al., 2023; Yadav et al., 2023.) Ultraääniavusteisessa uutossa väriainekomponentteja sisältävä raaka-aine käsitellään jollain liuottimella, kuten vedellä, ultraäänen vaikutuksen alaisena. Ultraääniaallot etenevät nesteessä aiheuttaen alipaineen, joka on voimakkaampi kuin molekyylejä yhteen sitova voima. Tämä johtaa molekyylien hajoamiseen ja hyvin pienien kavitaatiokuplien muodostumiseen nesteeseen. Kuplat kasvavat ja puhkeavat, jolloin tapahtuu kavitaatioksi kutsuttu ilmiö, jonka myötä lämpötila ja paine nousevat. Korkean lämpötilan ja paineen myötä uutto tehostuu huomattavasti lyhyessä ajassa pienemmällä energiakulutuksella. (Pizzicato et al., 2023.)

Ylikriittinen nesteuutto on kahden viime vuosikymmenen aikana noussut pinnalle luonnontuotteiden uuttamisessa sen monien etujen vuoksi. Ylikriittiseksi nesteeksi määritellään mikä tahansa aine, joka ylittää sen kriittisen paineen ja lämpötilan. Näillä aineilla on tällöin sekä kaasujen että nesteiden ominaisuuksia. Lisäksi niillä on korkea diffuusiokyky, alhainen viskositeetti ja pintajännitys, ja ne pystyvät tehokkaasti liuottamaan monia aineita nesteen tavoin. Nämä ominaisuudet mahdollistavat nopean aineensiirron ylikriittisissä nesteissä. Tämä puolestaan helpottaa liuottimen tunkeutumista väriainetta sisältävään materiaaliin, minkä myötä uuttoprosessi on nopea ja tehokas. Uutossa ylikriittisen nesteen imeytyminen kasviin aiheuttaa sen solukalvojen turpoamisen ja aineensiirtovastuksen pienenemisen. Uutetut yhdisteet liukenevat ja siirtyvät solun ulkopinnalle ja sieltä liuottimeen. Lopuksi väriaineet erotetaan liuottimesta. Ylikriittisenä nesteenä käytetään usein hiilidioksidia (CO_2), sillä se on myrkytön, halpa, helposti saatavilla eikä siitä jää liuotinjäämiä. Ylikriittinen nesteuutto on kaiken kaikkiaan tehokas prosessi suurten saantojen ja lyhyiden uuttoaikojen suhteen. Se ei

vaadi korkeita lämpötiloja ja siinä käytetään liuottimia, jotka on yleisesti todettu turvallisiksi. Lisäksi uuttoprosessi voidaan suoraan kytkeä erilaisiin analyyttisiin kromatografiatekniikoihin, kuten kaasukromatografiaan. Menetelmän haittapuolena ovat kalliit laitteet ja teknologiakustannukset. (Pizzicato et al., 2023.)

4.2 Jälkikäsittelyt

Jos puhdistettua väriainetta on uuttamisen jälkeen tarkoitus käyttää myöhemmin värjäykseen, se pitää muuttaa joko jauheeksi tai tiivistetyksi nesteeksi pitkäaikaista varastointia ja kuljetuksen helpottamista varten. Väriaineuutteiden muuntamiseen jauheeksi tai tiivisteeksi käytetään muun muassa sumukuivausta, kylmäkuivausta ja tyhjiökuivausta. Sumukuivaus on yksinkertaisuuden ja kustannustehokkuutensa vuoksi yleisimmin käytetty tekniikka luonnollisten väriaineuutteiden muuntamiseksi käyttövalmiiksi jauheiksi. Väriaineuute ruiskutetaan sumuttimen läpi pisaroina sumutuskammioon, jossa ne joutuvat kosketuksiin kammioon virtaavan kuuman ilman kanssa. Kuuma ilma poistaa väriaineuutteesta liuottimen, minkä seurauksena kuivat hiukkaset kerääntyvät yhteen ja putoavat kammion pohjalle, josta jauhe kerätään. Väriaineuutteet voidaan myös tiivistää tyhjiössä käyttämällä pyöröhaihdutinta tai käyttämällä kylmäkuivausta, jossa väriaineuute jäädytetään ja vesi poistetaan sublimaatiolla alhaisessa paineessa. (Saxena & Raja, 2014.)

5 Selluloosapohjaisten tekstiilien värjäys luonnonväriaineilla

Tekstiin värjäytyminen ja värin pysyvyys riippuvat pitkälti väriaineiden ja kuidun pintakemiasta (Periyasamy, 2022). Lisäksi värjäytymiseen vaikuttaa kuidun muotoon liittyvä rakenne, kuten kuidun huokoisuus. On tutkittu, että proteiinikuidut villa ja silkki värjäytyvät parhaiten luonnonväreillä kemiallisen rakenteen ja huokoisuutensa vuoksi. (Räisänen at al., 2015.) Villa ja silkki molemmat sisältävät funktionaalisia karboksyyli- ja aminoryhmiä. Villa sisältää saman määrän amino- ja karboksyyliryhmiä, joten vesiliuoksessa sillä ei ole nettovarausta. Silkkikuitu on vuorostaan heikosti kationinen, ja sen isoelektrinen piste on pH:ssa 5 eli tällöin sen nettovaraus on nolla. (Samanta & Konar, 2011.) Puuvilla ja selluloosamuuntokuidut koostuvat lähes yksinomaan selluloosasta. Koska selluloosan OH-ryhmät muodostavat vetysidoksia kuidun sisälle ja kuitujen välille, selluloosakuidussa ei ole värjäyksessä tarvittavia positiivisia varauksia. Sen sijaan alkuperästä ja käsittelyistä riippuen puuvillakuiduilla ja selluloosamuuntokuiduilla on yleensä karboksyyliryhmistä johtuva negatiivinen varaus (Fras et al. 2004). Myös selluloosakuitujen kiteisyys ja huokoisuus vaikuttavat kuidun pintaominaisuuksiin. Selluloosan vapaat hydroksyyliryhmät ovat vain heikosti reaktiokykyisiä normaaleissa värjäysolosuhteissa, minkä vuoksi luonnonväreillä värjättyjen selluloosatekstiilien sävyt jäävät selkeästi vaaleimmiksi kuin esimerkiksi proteiinikuitujen. (Räisänen et al., 2015.)

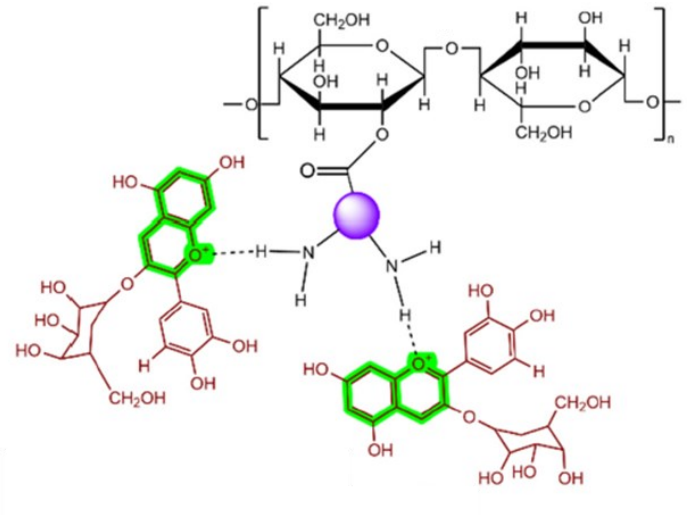
Tässä luvussa esitetään kolmen erilaisen selluloosapohjaisen tekstiilin värjäysprosessi luonnonväriaineilla. Puuvilla (5.1) otettiin tarkasteluun korkean selluloosapitoisuuden takia ja muuntokuiduksi valikoitui lyocell (5.2). Lisäksi tarkastellaan selluloosananofibrilleistä (CNF) valmistettujen kalvojen värjäytyvyyttä (5.3). Näiden esimerkkien avulla tavoitteena on ymmärtää erilaisten selluloosapintojen värjäytyvyyttä, selittää luonnonvärin ja selluloosakuidun välisiä vuorovaikutuksia ja selvittää, mitkä kuidun ominaisuudet ja värjäysolosuhteet edesauttavat värin tarttumista selluloosapintaan.

5.1 Puuvillakuidun värjäys jaavanjambolaanipuun hedelmällä

Periyasamy (2022) tutki puuvillan värjäytyvyyttä luonnonväriaineella, joka on peräisin intialaisen jaavanjambolaanipuun hedelmien kuoresta. Värjäyksessä käytettiin soijaproteiinia biopeittausaineena perinteisten metallisuolojen sijaan. Vertailuna peittaus tehtiin myös 5 % kuparisulfaatilla ($CuSO_4$) käyttäen 30 minuutin käsittelyaikaa.

Systemaattisessa tutkimuksessa selvitettiin mm. lämpötilan (60–100 °C), pH:n (pH 2–10), värjäysajan (0–120 min) ja värikonsentraation (5–30 % kankaan painosta) vaikutusta puuvillakankaan värjäytymiseen. Jaavanjambolaanipuun hedelmien kuoria kuivattiin viisi päivää ja uutettiin etanolissa soxhlet-uutolla 60 °C:ssa kolmen tunnin ajan. Liuotin poistettiin ja väriaineuute tiivistettiin käyttäen apuna pyöröhaihdutinta. Puuvillanäytteet käsiteltiin ennen värjäystä eri soijaproteiinipitoisuuksissa (0, 1, 2, 3, 4, 5, 7 ja 9 % kankaan painosta) käyttäen apuna ultraääntä (300 W, 80 °C ja 60 min). Itse värjäys tehtiin perinteisessä kylvyssä ja ultraäänikylvyssä käyttäen samaa värjäysreseptiä. Ultraääniväriäyksessä ultraäänen vaikutus testattiin käyttämällä 25 kHz:n taajuudella tehon vaihdellessa 100–500 W:n välillä. Tuloksista nähtiin, että ultraäänikäsittely pienensi partikkelikoon alkuperäisestä 8 µm:stä alle 2 µm:iin, ja 300 W:n teholla värin partikkelikoko oli pienin. Väriaineita annosteltiin eri lämpötilassa (60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C ja 100 °C) käyttäen eri käsittelyaikoja (15, 30, 45, 60, 75, 90 ja 120 min). Puuvillamateriaalin ja liuoksen suhde värjäyksissä oli 1:30. Värjäyksen jälkeen tekstiilit huuhdeltiin kylmällä vedellä, pestiin ionittomalla pesuaineella 90 °C:ssa 30 minuutin ajan ja kuivattiin. Näytteistä määritettiin mm. kankaan värinkulutus, adsorboituneen väriaineen kiinnittynyt määrä, kemialliset sidokset FTIR:n avulla, pesunkesto (ISO 105-C06: 2013), hankauskesto (ISO 105-X12: 2016) ja valonkesto (ISO 105-B02: 2013).

Tutkimuksesta selvisi, että jaavanjambolaanipuun hedelmät sisältävät flavonoideihin kuuluvia antosyaaneja, jotka antavat hedelmille niiden tummanvioletin värin. Peittauksessa soijaproteiini kiinnittyy puuvillakuituun OH-ryhmien kautta muodostaen soijaproteiinin ja selluloosan hydroksyyliryhmien välille kompleksisen yhdisteen (Kuva 5). Värjäyksessä soijaproteiinin ja väriaineen kiinnittyminen tapahtuu soijaproteiinin aminoryhmien ($-NH_2$) kautta. Ultraäänikäsittelyssä väriainehiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko pienenee, mikä johtaa parempaan dispersioon.



Kuva 5. Värjäysprosessin aikana mahdollisesti tapahtuva kemiallinen reaktio soijaproteiinin, selluloosan ja jaavanjambonaanipuun hedelmässä olevan väriaineen, antosyaanin, välillä.

Periyasamyn (2022) kokeet osoittivat myös, että perinteisellä menetelmällä värjättyjen tekstiilien K/S-arvo saavutti maksimin, kun värjäysaika oli 90 minuuttia. K/S-arvo kuvaa värjäystuloksen syvyyttä, ja se saadaan Kulbelka-Munkin yhtälöllä 1 (Ke et al., 2023).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (1)$$

jossa	K	tutkittavan tekstiilin absorptiokerroin
	S	sirontakerroin
	R	heijastuskerroin maksimiabsorptioaallonpituudella

Ultraäänen avulla värjätyillä puuvillanäytteillä oli samalla värjäysajalla korkeampi K/S-arvo verrattuna perinteisellä menetelmällä värjättyihin näytteisiin. Ultraäänimenetelmällä väriaineen imeytymisnopeus oli huomattavasti nopeampi jo 40 minuutin päästä. Myös lämpötilalla oli merkittävä vaikutus K/S-arvoihin ja tulosten perusteella optimaalinen värjäyslämpötila kyseiselle luonnonvärille molemmilla menetelmillä oli 90 °C.

Värin kestävyys ja tekstiilin värjäytyvyys paranivat myös molemmilla menetelmillä, kun värikylvyn pH-arvo nousi 2:sta 5:een, mutta laski, kun pH:ta nostettiin 5:stä ylöspäin. Värjäyskäyttäytyminen eri pH:ssa riippuu selvästi sekä peittaus- ja väriaineen että kuidun välisistä vuorovaikutuksista. Väriaine voi olla ionivuorovaikutuksessa soijaproteiinin protonoituneiden aminoryhmien kanssa vain happamissa olosuhteissa. Kun pH nousee yli 5, soijaproteiinin, väriaineen ja puuvillakankaan välinen ionikontakti vähentää soijaproteiinin protonoituneiden terminaalisten aminoryhmien määrää, mikä heikentää puuvillan värjäytymistä. On kuitenkin huomioitava, että hapan (pH < 5) olosuhde vaikuttaa myös puuvillan mekaanisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin.

Puuvillanäytteiden K/S-arvot kasvoivat soijaproteiinipitoisuuden kasvaessa, sillä selluloosan ja väriaineen kemiallinen vuorovaikutus tehostui. Ultraäänellä avustettu peittaus ja värjäys tuottivat myös yleisesti parempia K/S-arvoja verrattuna perinteiseen värjäykseen eli ultraäänen avulla saatiin tummempia värisävyjä. Ultraänivärjäyksen osoitettiin myös lisäävän värin kestävyyttä. Tutkimuksessa todettiin, että biopeittauksen eli soijaproteiinikäsitellyn tekstiilien värjäys- ja kestävyysominaisuudet olivat huonommat kuin metallipeittauksella ($CuSO_4$) saadut tulokset. Kuitenkin ultraäänen avulla voitiin tehokkaasti valmistaa tummempaa kangasta samalla väriainemäärällä ja värjäyslämpötilalla, jolloin väriaineen kulutus vähenee ja energiaa säästyy merkittävästi.

5.2 Lyocell-kuidun värjäys keikarinkukan hedelmällä

Ke at al. (2023) tutkivat lyocell-kuidun värjäämistä keikarinkukan hedelmistä uutetulla luonnonväriaineella. Keikarinkukkaa on käytetty laajalti silkin ja villan värjäykseen, mutta suhteellisen vähän selluloosakuitujen värjäyksessä, koska sen affiniteetti selluloosaan on heikko. Lyocell-kuidun värjäyksessä käytettiin tanniinihappoa biopeittausaineena ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona metallisuoloille. Tutkimuksessa selvitettiin mm. lämpötilan, pH:n ja tanniinihapon konsentraation vaikutusta lyocell-kankaan värjäytymiseen.

Tutkimuksessa käytettiin keikarinkukan kuivattuja hedelmiä, joista väriaine uutettiin vesiuutolla 70 °C:ssa 30 minuutin ajan. Lyocell-näytteet käsiteltiin ennen värjäystä eri pitoisuuksilla (0, 1, 2, 3, 4 g/l) tanniinihappoa 40 °C:ssa 180 minuutin ajan termostaattisessa lämpöhauteessa. Lyocell-materiaalin ja tanniinihapon suhde peittauksessa oli 1:50. Myös värjäykset tehtiin termostaattisessa lämpöhauteessa, jossa lyocell-materiaalin ja väriliuoksen suhde

oli 1:40. Värjäyslämpötilaa vaihdeltiin 60–80 °C välillä ja pH:ta 3,5:stä 9,5:een. Värjätyt tekstiilit huuhdeltiin lopuksi vedellä ja kuivattiin 80 °C:ssa uunissa.

Keikarinkukan hedelmät sisältävät karotenoideihin kuuluvaa krokiinia, joka antaa hedelmistä uutetulle väritiivisteelle voimakkaan kirkkaankeltaisen värin. Peittauksessa tanniinihapon monet hydroksyyliryhmät vuorovaikuttavat selluloosan karboksyyliryhmien kanssa, minkä seurauksena tanniinihappo kiinnittyy selluloosakuituun vetysidosten ja van der Waalsin voimien avulla. Värjäyksessä kuidun, tanniinihapon ja väriaineen välille muodostuu sidos, joka mahdollistaa väriaineen adsorption ja kiinnittymisen selluloosakuituun van der Waalsin voimien, sähköstaattisten vuorovaikutusten ja vetysidosten kautta.

Ke et al. (2023) kokeista saatiin selville, että lyocell-näytteiden käsittely tanniinihapolla paransi näytteiden värinkestävyyttä muuttamatta lyocell-kuitujen kemiallista rakennetta. Näytteiden K/S-arvot kasvoivat selvästi tanniinihappopitoisuuden kasvaessa ja paras K/S-arvo saatiin tanniinihappopitoisuuden ollessa 4 g/l. Tanniinihapolla käsiteltyjen lyocell-näytteiden pesu- ja hankauskestävyyden arvot olivat myös paremmat kuin käsittelemättömien lyocell-näytteiden. Kokeista saatiin myös selville, että värjättyjen tekstiilien K/S-arvo saavutti maksimin, kun värjäykseen oli kulunut 60 minuuttia. Myös lämpötilalla oli vaikutusta K/S-arvoihin ja kokeiden perusteella optimaalinen värjäyslämpötila kyseiselle luonnonvärille oli 80 °C. Korkeammassa lämpötilassa väriainemolekyylien liikkuvuus ja kuidun huokoskoko kasvaa. Värjäyslämpötilan nostaminen johti väriainemolekyylien kineettisen energian kasvuun ja aggregaattiseen hajoamiseen sekä lyocell-kuidun turpoamiseen, mikä edisti väriaineen imeytymistä.

Kokeiden perusteella paras K/S-arvo saatiin, kun värikylvyn pH oli 3,5. Tämä perusteltiin sillä, että kun värihauteen pH-arvo nousee ja ylittää esikäsitellyn lyocell-kuidun isoelektrisen pisteen, lyocell-kuidun ja väriainemolekyylien väliset vuorovaikutukset heikkenevät ja värjäyskyky huononee. Tutkimuksessa todettiin, että tanniinihapon käyttö värjäyksessä kyseisellä väriaineella tarjoaa ekologisen värjäysmenetelmän.

5.3 Nanoselluloosakalvojen (CNF) värjäys sipulinkuorella

Grande et al. (2023) tutkivat selluloosananofibrilleistä (CNF) valmistettujen ohuiden kalvojen värjäystä punasipulin kuoresta uutetulla luonnonväriaineella. Värjäyksessä käytettiin

kitosaania biopeittausaineena metallisuolojen alunan ($KAl(SO_4)_2$) ja rautasulfaatin ($FeSO_4$) lisäksi. Tutkimuksessa selvitettiin väri- ja peittausaineiden adsorptiokinetiikka, jotta saataisiin parempi käsitys selluloosamateriaalien värjäysprosessista.

Punasipulien kuoret kuivattiin, jonka jälkeen niistä uutettiin väriaineyhdisteitä vesiuutolla 80 °C:ssa 60 minuutin ajan. Sipulin kuoren ja veden suhde uutossa oli 1:20. Uuton jälkeen uute suodatettiin, pakastekuivattiin ja jauhettiin. Ennen värjäystä kukin näyte pestiin 1 % etikkahappoliuoksessa (pH 2,8) apuaineiden ja epäpuhtauksien poistamiseksi. Näytteen ja liuoksen suhde oli 1:20, lämpötila 40 °C ja pesuaika 30 minuuttia. Tämän jälkeen näytteet käsiteltiin joko alunalla, rautasulfaatilla tai kitosaanilla. Näytteiden peittausolosuhteet kullakin peittausaineella on esitetty Taulukossa 3.

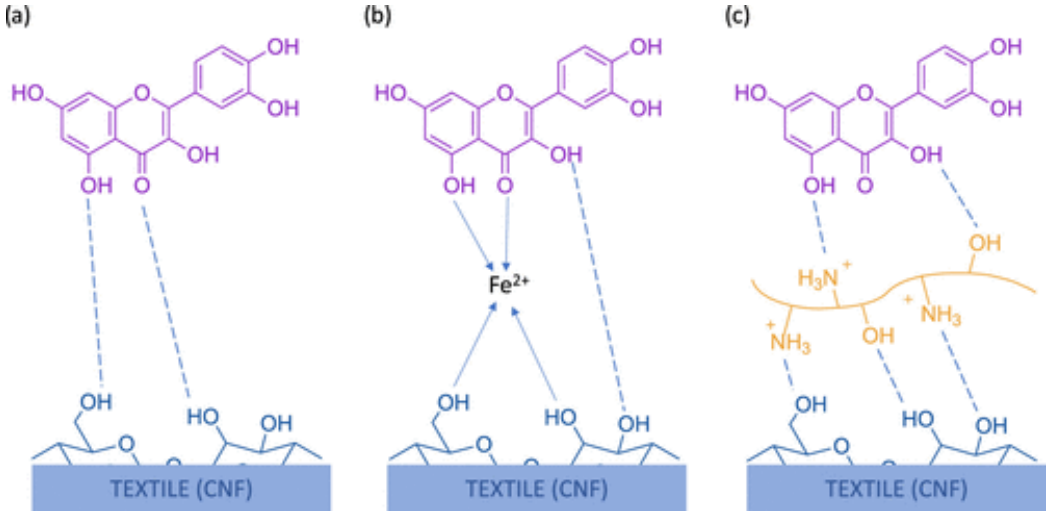
Taulukko 3. Näytteiden peittauksessa käytettyjen liuosten konsentraatio, lämpötila, käsittelyaika ja liuos-näyte suhteet.

Peittausaine	Liuoskonsentraatio [g/l]	Lämpötila [°C]	Käsittelyaika [min]	Liuos-näyte suhde
Kitosaani	0,5	80	30	1:20
Aluna	8	50	60	1:10
Rautasulfaatti	3	50	60	1:10

Lopuksi kaikki näytteet huuhdeltiin vedellä kiinnittymättömän peittausaineen poistamiseksi. Kalvojen värjäykset tehtiin 0,1 g/l väriaineliuoksessa 50 °C:ssa 95 minuutin ajan näytteen ja liuoksen suhteen ollessa 1:20.

Punasipulin kuoresta uutettu väriaine on useiden komponenttien seos, joka koostuu sekä varauksettomista neutraaleista flavonoleista että happamassa pH:ssa positiivisesti varautuneista antosyaaneista ja niiden glukosidijohdannaisista. Kuvassa 6 on esitetty nanoselluloosakalvon, peittausaineiden ($FeSO_4$ ja kitosaani) ja väriaineen flavonoidiyhdisteen (kversetiini) väliset vuorovaikutukset. Kun selluloosan pinta upotetaan vesiliuoksiin, siitä tulee hieman negatiivisesti varautunut, mikä luo epäsuotuisan ympäristön luonnonväriaineiden adsorptiolle. Happamassa ympäristössä (pH alle 4) selluloosakuitujen pinnoilla olevat karboksyyli- ja hydroksyyliryhmät ovat enimmäkseen protonoituneita, jolloin sähköstaattinen repulsio vähenee ja väriainemolekyylit pääsevät riittävän lähelle kuitua. Tällöin kuitujen ja

väriainemolekyylien välille syntyy van der Waalsin voimia ja vetysidoksia, jotka luovat todennäköisemmät olosuhteet väriainemolekyylien adsorptiolle nanoselluloosakalvoihin (Kuva 6a).



Kuva 6. Mahdolliset vuorovaikutukset nanoselluloosakalvon (CNF), peittausaineen ($FeSO_4$ ja kitosaani) ja punasipulista löytyvän flavonoidiyhdisteen, kversetiinin, välillä; a) suora adsorptio, b) metallipeittaus, c) kitosaani biopeittausaineena. Katkoviivat havainnollistavat vetysidoksia ja nuoliviivat koordinaattisidoksia.

Väriaineessa olevien fenolisten yhdisteiden elektronirikkaat karbonyyli- ja hydroksyyliryhmät mahdollistavat metallikompleksien muodostumisen, joiden avulla väriaine kiinnittyy nanoselluloosakalvon pinnalle (Kuva 6b). Vahva sitoutuminen tapahtuu myös, kun kitosaani toimii peittausaineena. Kitosaanin primaariset aminoryhmät protonoituvat helposti lievästi happamissa olosuhteissa, mikä mahdollistaa negatiivisesti varautuneiden kuitujen ja luonnonväriaineiden elektronegatiivisten ryhmien välisen vuorovaikutuksen. Tämä tapahtuu ionisten vuorovaikutusten lisäksi vetysidosten avulla (Kuva 6c).

Grande et al. (2023) tutkimuksen kokeet osoittivat, että pH 4 oli optimaalinen olosuhde väriaineen adsorptiolle, ja adsorptio nanoselluloosakalvoihin kasvoi, kun värjäyksessä käytettiin peittausaineita. Kitosaanin käyttö peittausaineena lisäsi väriaineen adsorptiota verrattuna suoraan värjäykseen ja toimi yhtä hyvin kuin aluna, joka on luonnonvärjäyksessä usein

käytetty metallinen peittausaine. Rautasulfaatilla käsitelty kangas oli värjäyksen jälkeen rusehtava ja alunalla käsitelty kangas vihreä, mikä johtui väriaineyhdisteiden voimakkaasta kompleksoitumisesta metallien kanssa. Sen sijaan kitosaani säilytti väriaineen violetin värin erilaisen sitoutumismekanismin vuoksi. Kitosaanilla käsiteltyjen kankaiden värinkestävyysarvot pesussa ja hankauksessa olivat samanlaiset kuin metallisuoloilla käsiteltyjen kankaiden, mikä osoittaa, että kitosaani lisää väriaineen adsorptiota kuituun ja tuottaa siten yhtenäisiä tuloksia metallipeittausaineiden kanssa.

6 Värjäytymiseen vaikuttavia tekijöitä

Periyasamyn (2022), Ke et al. (2023) ja Grande et al. (2023) tutkimukset osoittavat, että erilaisia selluloosapohjaisia tekstiilejä on mahdollista värjätä luonnonväriaineilla onnistuneesti ja hyviä värinkesto-ominaisuuksia on mahdollista saavuttaa jopa ilman metallipeittausaineita. Kuten tämän työn esimerkit osoittavat, värjäytyminen riippuu kuitenkin käytettävästä kuidusta ja luonnonväriaineesta. Tutkimuksista selvitettiin myös, että värjäyksen lämpötilalla, pH:lla, käsittelyajalla sekä käytetyllä peittausaineella oli eniten vaikutusta selluloosapohjaisten tekstiilien värjäytymiseen. Tutkimuksissa käytetyt soijaproteiini, tanniinihappo ja kitosaani ovat potentiaalisia biopeittausaineita ja näistä kitosaani tuotti yhtenäisiä tuloksia metallipeittausaineiden kanssa.

Käytetyn selluloosamateriaalin pinta-alalla on myös vaikutusta sen värjäytyvyyteen. Värin kiinnittyminen on todettu olevan korkeampi esimerkiksi mikrokiteisellä selluloosalla (MCC) kuin Ioncell®-kuidulla, mikä johtui todennäköisimmin materiaalien erilaisista pinta-aloista. Suurempi pinta-ala tarjoaa enemmän adsorptiopaikkoja väri- ja peittausaineille. Peittausaineet paransivat värin kiinnittymistä Ioncell®-kuidulla, kun taas MCC:llä saavutettiin korkein värin kiinnitys ilman peittausta. (Lohtander et al., 2020; Lohtander-Piispa, 2022.) Tekstiilin värjäytymiseen vaikuttaa myös aina kankaan tiheys ja rakenne; mitä huokoisempaa materiaali on, sitä helpompaa väriaineiden on kiinnittyä kuituun (Räisänen at al., 2015; Räisänen, 2024). Tämän takia selluloosapohjaisista kuiduista muuntokuidut, kuten Ioncell® ja lyocell, värjäytyvät luonnonväriaineilla esimerkiksi puuvillaa paremmin (Räisänen, 2024). Räisäsen at al. (2023) tutkimukset kuitenkin osoittivat, että erilaisten selluloosamuuntokuitujen kiteisyydellä ei ollut merkittävää vaikutusta kuitujen värjäytymiseen keltasipulien (*Allium cepa*) kuorista ja metsäsienestä (*Cortinarius semisanguineus*) saatavilla väreillä värjätessä.

Selluloosapintoja voidaan myös esimerkiksi modifioida kationisoinnin avulla tai käyttää muita pinnoitteita parantamaan luonnonväriaineiden absorptiota selluloosakuituun (Lohtander-Piispa, 2022). Lisäksi tällä hetkellä myös tutkitaan, miten luonnonväriaineita voitaisiin modifioida niin, että ne jo itsessään pystyisivät tarttumaan kuituun ilman

metallipeittausaineita. Synteettisten väriaineiden tavoin luonnonväriaineisiin voitaisiin lisätä reaktiivisia ryhmiä, jonka kautta väriaine reagoi kuidun kanssa. (Räisänen, 2024.)

6.1 Selluloosan kemialliset vuorovaikutukset luonnonväriaineiden kanssa

Selluloosakuitujen värjääminen useimmilla luonnonväreillä on vaikeaa, koska selluloosakuidut saavat vedessä negatiivisen varauksen, mikä aiheuttaa sähköstaattista hylkimistä kuitujen ja yleensä negatiivisesti varautuneiden väriaineiden välillä (Grande et al., 2023). Selluloosakuitujen kuituvärikiinnitys luonnonväriaineilla on luonteeltaan pääosin ei-kovalenttista, minkä vuoksi luonnonväriaineiden pesunkesto on usein synteettisiin väriaineisiin verrattuna huonompi. Selluloosavärjäyksessä laajasti käytetyt reaktiiviset väriaineet muodostavat vuorostaan kovalenttisia sidoksia kuitujen kanssa. Luonnonväriaineiden kiinnittyminen selluloosakuituihin edellyttää yleensä positiivisesti varautuneiden peittausaineiden käyttöä tai väriaineiden kompleksointia. (Lohtander-Piispa, 2022.)

Perinteiset metallipeittausaineet muodostavat väriainemolekyylien kanssa veteen liukenemattomia metallikomplekseja, jotka kiinnittyvät kuituun. Metallisuolat ionisoituvat vesiliuoksissa, jolloin ne voivat positiivisen varauksensa ansiosta muodostaa koordinaatiosidoksen negatiivisesti varautuneiden väriainemolekyylien ja kuidun negatiivisten ryhmien kanssa. Yhteen metalli-ioniin voi liittyä useita väriainemolekyylejä, jolloin väriä sitoutuu kuituun enemmän. (Räisänen at al., 2015.) Erilaisia biopeittausaineita on tutkittu ympäristöystävällisempänä vaihtoehtona metallipeittausaineille. Grande et al. (2023) tutkimus osoitti selvästi, että kitosaani toimii tehokkaasti peittausaineena olosuhteissa, joissa selluloosan pinnan varaus on hieman negatiivinen ja kitosaanin varaus positiivinen. Kitosaani voi kationisen luonteensa vuoksi happamassa pH:ssa lisätä merkittävästi väriaineen adsorptiota selluloosakalvoihin tai -kankaisiin, mikä osoittaa sen olevan potentiaalinen biopeittausaine ainakin fenolipohjaisille väriyhdisteille.

6.2 pH:n vaikutus väriin

Luonnonväriaineet ovat hyvin pH-riippuvaisia. Eri pH:n arvoilla samasta väriliemestä voidaan saada hyvinkin erilaisia värejä. Esimerkiksi veriseitikistä eristetty emodiini tuottaa happamassa väriliemessä keltaisen materiaalin, kun taas emäksisissä olosuhteissa materiaali

värjäytyy punaiseksi. Luonnonyhdisteet sisältävät paljon OH-ryhmiä, jotka ionisoituvat vesiliuoksessa pH:n mukaan eri tavoin. Ionisoitumisen myötä värimolekyylin väriä tuottavaan osaan, kromoforiin, virtaa lisää elektroneja, minkä seurauksena molekyylin absorboima aallonpituus muuttuu pidemmän aallonpituuden suuntaan. Tällöin myös havaittava väri muuttuu. (Räisänen at al., 2015.)

Selluloosakuidut värjätään yleensä emäksisessä ympäristössä. On kuitenkin huomattu, että selluloosaa värjätessä tietyntyyppisille väriaineille, kuten flavonoideille, hapan pH on paras. (Räisänen et al., 2023; Räisänen, 2024.) Räisäsen (2024) mukaan tämä voi johtua siitä, että happamassa ympäristössä väriainemolekyylit eivät ole niin ionisoituneessa muodossa, jolloin vetysidoksia kuidun ja väriaineen välille muodostuu enemmän. Väriliemen sopivin pH selluloosaa värjätessä riippuu kuitenkin pitkälti värjäyksessä käytetystä väriaineesta, ja siihen voi vaikuttaa myös värjäyksen muut olosuhteet. Periyasamyn (2022) tutkimuksessa värin kestävyys ja puuvillan värjäytyvyys paranivat, kun värikylvyn pH-arvo nousi 2:sta 5:een, mutta laski, kun pH:ta nostettiin 5:stä ylöspäin. Ke et al. (2023) tutkimuksessa lyocell-kuidun värjäyksessä pH:ta vaihdeltiin kokeiden välillä 3,5:stä 9,5:een ja paras K/S-arvo saatiin, kun värikylvyn pH oli 3,5. Grande et al. (2023) tutkimuksen kokeet osoittivat, että pH 4 loi optimaalisen olosuhteen väriaineen adsorptiolle nanoselluloosakalvoihin. Näiden tutkimusten perusteella voidaan päätellä, että selluloosakuitu värjäytyy luonnonväriaineilla parhaiten happamissa olosuhteissa, pH:n ollessa noin 3,5–5.

6.3 Selluloosan muokkaus värin kiinnittymisen tehostamiseksi

Muuntokuidun valmistus on monivaiheinen prosessi, jonka aikana valmistettavan kuidun ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muuttamalla prosessin olosuhteita ja menetelmiä. Muuntokuitujen värjäytyvyyteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi kemiallisesti modifioimalla kuitupolymeerejä tai lisäämällä kehruumassaan lisäaineita, mikä muuttaa kuidun morfologiaa. (Räisänen at al., 2015.)

VTT on kemiallisesti muokannut ja sen jälkeen funktionalisoinut Biocelsol -kuituja tuomalla niihin aminoryhmiä. Biocelsol-kuitu esikäsitellään entsymaattisesti, mikä lisää kuidun huokoisuutta. (Uusi puu, 2024.) Aminoyhdistelmien lisääminen selluloosarakenteeseen muodostaa kuidun, jota voidaan pitää villan kaltaisena (Lewis & McIlroy, 1997). Muokkauksen on tutkittu lisäävän kuidun ominaisuuksia väriaineita paremmin vastaanottaviksi ja sitoviksi,

mikä käytännössä tarkoittaa, että sama värisävy tekstiiliin on mahdollista saada pienemmällä vesimäärällä. Värjäys on mahdollista tehdä ilman suolankäyttöä käyttämällä thiol-ene ’click’-kemiaa, millä on merkittävä vaikutus värjäyksen jätevesipäästöihin. Aminoryhmän sijaan kuituun voidaan kiinnittää myös joitakin muita kemiallisia ryhmiä antamaan tekstiilille esim. hydrofiilisiä, hydrofobisia tai antimikrobiologisia ominaisuuksia tai parantamaan tekstiilin palonsuojausta. Toiminnallisuuskäsittelyt voidaan tehdä langalle, kankaalle tai valmiille vaatteelle. (FinnCERES, 2022; Vehviläinen et al., 2022; Uusi puu, 2024.) Kuvassa 7 on esitetty viskoosista ja VTT:n eri tavoin muokkaamista Biocelsol-kuiduista valmistettu värjätty neule.

Kuva 7. Viskoosista ja eri tavoin muokatuista Biocelsol-kuiduista valmistettu värjätty neule, jossa Biocelsol-kuidut ovat värjäytyneet viskoosikuituja tummemmiksi ilman tyypillisesti värjäyksessä käytettyä suolaa antaen vaatteelle elävöittävän ilmeen (Uusi puu, 2024).

Myös entsyymejä, kuten lipaasia, pektinaasia ja ksylanaasia, käytetään yleisesti tekstiilien esikäsittely- ja viimeistelyprosesseissa kuidun pinnan fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien muuttamiseksi tai tiettyjen funktionaalisten ryhmien lisäämiseksi (Pizzicato et al.,

2023). Muita pintakäsittelymenetelmiä, kuten UV-säteilyä, happiplasmaa ja biomimetiikkaa, on käytetty värin tarttuvuuden, lujuuden, imeytymisen ja kestävyyden parantamiseen pesussa, hankauksessa ja valon vaikutuksessa (Dulo et al. 2021). Dulo et al. (2021) mukaan nämä pinnanmuokkausmenetelmät ovat kuitenkin monimutkaisia ja antavat huonompia tuloksia peittaukseen verrattuna.

7 Johtopäätökset

Luonnonväriaineet ovat arvokas raaka-aine, joka tarjoaa paljon mahdollisuuksia kehittää tekstiilien värjäystä ympäristöystävällisempään suuntaan. Tällä hetkellä luonnonväriaineet eivät vielä pysty korvaamaan synteettisiä värejä, mutta niiden käytön ennustetaan kasvavan jo lähitulevaisuudessa. Luonnonväriaineet voivat ainutlaatuisten värisävyjen lisäksi tuoda tekstiilille lisäarvoa toiminnallisten ominaisuuksien, kuten UV-suojan, antioksidanttisuuden ja antimikrobisuuden, myötä. Kuitenkin luonnonvärien alhainen tuotto, huonot värintoisto- ja kestävyysominaisuudet, korkeat tuotantokustannukset sekä pitkä, paljon vettä ja raaka-ainetta kuluttava värjäysprosessi rajoittavat niiden hyödyntämistä suuremmassa mittakaavassa. Luonnonvärien käyttö tekstiilien värjäyksessä vaatii usein myös peittausaineiden käyttöä, jotta väri saadaan kiinnitettyä kuituun. Perinteiset metallipeittausaineet kuormittavat ympäristöä, minkä takia niiden käyttöä on rajoitettu ja uusia lähestymistapoja tutkitaan yhä enemmän.

Työn tuloksena voidaan todeta, että luonnonväriaineet soveltuvat proteiinikuitujen lisäksi myös selluloosapohjaisten kuitujen värjäykseen, joskin värisävyt jäävät selkeästi vaaleimmiksi. Lisäksi luonnonväriaineiden kiinnittyminen selluloosakuituihin edellyttää positiivisesti varautuneiden peittausaineiden käyttöä tai väriaineiden kompleksointia. Selluloosapohjaisen tekstiilin värjäytyminen riippuu paljon käytettävästä kuidusta ja luonnonväriaineesta, mutta myös värjäyksen lämpötilalla, pH:lla, käsittelyajalla ja käytetyllä peittausaineella on vaikutusta värjäytymiseen. Lisäksi selluloosan morfologinen rakenne vaikuttaa värien kiinnittymiseen kuituun ja tämän takia selluloosamuuntokuidut, kuten Ioncell® ja lyocell, värjäytyvät puuvillaa paremmin.

Koska luonnonväriaineet ovat hyvin moninaisia, lisää tutkimusta tarvitaan, jotta niiden kiinnittymistä selluloosakuituun voidaan ymmärtää vielä paremmin. Luonnonvärien osalta mm. mikrobeissa ja sienissä on vielä paljon tutkittavaa. Lisäksi kuidun funktionalisoinnin tuomat ympäristövaikutukset ovat tutkimisen arvoinen asia tulevaisuudessa myös luonnonväriaineille. Luonnonvärien hyödyntäminen tekstiiliteollisuudessa vaatii ihan omaa ajattelumaailmaa liittyen mm. värin pysyvyyteen. Niiden tutkiminen ja vähittäinen käyttö ovat kuitenkin selvä askel kohti kestävämpää tekstiiliteollisuutta.

Lähteet

Aguilar, C.N., Rodríguez, R., Gutiérrez-Sánchez, G., Augur, C., Favela-Torres, E., Prado-Barragan, L.A., Ramírez-Coronel, A. & Contreras-Esquivel, J.C. 2007. Microbial tannases: advances and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology, 76(1), s. 47–59.

Almeida, R.O., Maloney, T.C. & Gamelas, J.A.F. 2023. Production of functionalized nanocelluloses from different sources using deep eutectic solvents and their applications. Industrial Crops and Products, 199, s. 116583.

Ansell, M.P. & Mwaikambo, L. 2009. The structure of cotton and other plant fibers. Handbook of Textile Fibre Structure, 2, s. 62–94.

Che J. & Yang X. 2022. A recent (2009-2021) perspective on sustainable color and textile coloration using natural plant recourses. Heliyon, 8(10).

Cotton Incorporated. 2024. Cotton Morphology and Chemistry. [Verkkosivu]. [Viitattu 20.3.2024]. Saatavissa: https://www.cottoninc.com/quality-products/nonwovens/cotton-fiber-tech-guide/cotton-morphology-and-chemistry/.

Dufresne, A. 2017. Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials. Walter de Gruyter GmbH.

Dulo, B., Phan, K., Githaiga, J., Raes, K. & De Meester, S. 2021. Natural Quinone Dyes: A Review on Structure, Extraction Techniques, Analysis and Application Potential. Waste and Biomass Valorization, 12(12), s. 6339–6374.

FinnCERES. 2022. Enzymatic and chemical modification of cellulose: an excellent foundation for functional textiles. [Verkkosivu]. [Viitattu 15.3.2024]. Saatavissa: https://www.finnceres.fi/post/enzymatic-and-chemical-modification-of-cellulose-an-excellent-foundation-for-functional-textiles.

Fras, L., Laine, J., Stenius, P., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V. & Doleček, V. 2004. Determination of dissociable groups in natural and regenerated cellulose fibers by different titration methods. Journal of Applied Polymer Science, 92(5), s. 3186–3195.

Fröse, A., Schmidtke, K., Sukmann, T., Juhász Junger, I. & Ehrmann, A. 2019. Application of natural dyes on diverse textile materials. Optik, 181, s. 215–219.

Gerritsen, N., Harjunpää, J., Härri, A., Luoma, N., Rämö, J., Vasko, V. & Ylä-Anttila, A. 2016. Puuvillan polut globaalissa kaupassa. Eettisen kaupan puolesta ry, Helsinki. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 7.3.2024]. Saatavissa: https://eetti.fi/wp-content/uploads/2018/03/Puuvillan_polut_WEB.pdf.

Głowacki, E.D., Voss, G., Leonat, L., Irimia-Vladu, M., Bauer, S. & Sariciftci, N.S. 2012. Indigo and Tyrian Purple – From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors. Israel journal of chemistry, 52(6), s. 540–551.

Grande, R., Räisänen, R., Dou, J., Rajala, S., Malinen, K., Nousiainen, P.A. & Österberg, M. 2023. In Situ Adsorption of Red Onion (*Allium cepa*) Natural Dye on Cellulose Model Films and Fabrics Exploiting Chitosan as a Natural Mordant. ACS Omega, 8(6), s. 5451–5463.

Hintsanen, P. 2023. Värjäys ja kankaanpainanta. Coloria.net. [Verkkosivu]. [Viitattu 20.3.2024]. Saatavissa: https://www.coloria.net/historia/varjays.htm.

IndustryARC. 2024. Natural Dyes Market – Forecast (2023–2030). [Verkkosivu]. [Viitattu 15.3.2024]. Saatavissa: https://www.industryarc.com/Research/Global-Natural-Dyes-Market-Research-511877.

Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3. uud. p. 149 s. Opetushallitus, Helsinki. ISBN 952-13-2059-1.

Kangas, H. 2014. Opas selluloosananomateriaaleihin. VTT Technology publications 199. 90 s. ISBN 978-951-38-8194-8. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 9.2.2024]. Saatavissa: https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/technology/2014/T199.pdf.

Ke, G., Mulla, M.S., Peng, F. & Chen, S. 2023. Dyeing properties of natural Gardenia on the lyocell fabric pretreated with tannic acid. Cellulose, 30(1), s. 611–624.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. & Bohn, A. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte chemie international edition, 44(22), s. 3358–3393.

Kukka. 2020. Design to Fade. [Verkkosivu]. [Viitattu 27.2.2024]. Saatavissa: https://www.kukka.nl/portfolio/puma-innovation/.

Lara L., Cabral I. & Cunha J. 2022. Ecological Approaches to Textile Dyeing: A Review. Sustainability, 14(4), s. 8353.

Laughlin, J. 2017. Experimenting with Naturally Dyed Clothing - Patagonia Stories. [Verkkosivu]. [Viitattu 27.2.2024]. Saatavissa: https://www.patagonia.com/stories/experimenting-with-naturally-dyed-clothing/story-31868.html.

Lewis, D.M & Mcllroy, K.A. 2008. The chemical modification of cellulosic fibres to enhance dyeability. Review of Progress in Coloration and Related Topics, 27, s. 5–17.

Lohtander, T. 2018. Sustainable dyeing of cellulosic materials with willow bark extract. Diplomityö, Aalto yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu, Chemical Biochemical and Materials Engineering. [Viitattu 8.3.2024]. Saatavissa: https://urn.fi/URN:NBN:fi:aalto-201806012924.

Lohtander, T., Arola, S. & Laaksonen, P. 2020. Biomordanting willow bark dye on cellulosic materials. Coloration Technology, 136(1), s. 3–14.

Lohtander-Piispa, T. 2022. Functional materials from cellulose and biocolorants. Väitöskirja, Aalto yliopisto. Kemian tekniikan korkeakoulu, Biotuotteiden ja biotekniikan laitos. [Viitattu 8.3.2024]. Saatavissa: https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-64-0729-6.

Luchtman, L. & Siebenhaar, I. 2024. Experiments – LIVING COLOUR. [Verkkosivu]. [Viitattu 31.1.2024]. Saatavissa: https://livingcolour.eu/experiments/.

Marimekko. 2021. Luonnollista värjäystä suomalaisella indigolla – Marimekko as a company | We as a company. [Verkkosivu]. [Viitattu 26.2.2024]. Saatavissa: https://company.marimekko.com/fi/luonnollista-varjaysta-suomalaisella-indigolla/.

Marimekko. 2024. Natural Indigo – Products of tomorrow – A dap of natural dye. [Verkkosivu]. [Viitattu 26.2.2024]. Saatavissa: https://www.marimekko.com/us_en/sustainability/products-of-tomorrow/natural-indigo.

Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. & Youngblood, J. 2011. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. Chemical Society Reviews, 40(7), s. 3941.

Norton, S.A. 1996. The useful plants of dermatology. II. Haematoxylum and hematoxylin. Journal of the American Academy of Dermatology, 34(1), s. 149–151.

Palsanen, J. 2012. Selluloosakarbamaatit. [Verkkosivu]. [Viitattu 9.2.2024]. Saatavissa: https://www.puunjalostusinsinoorit.fi/biometsateollisuus/innovaatiot/9-sivutuotteet-ja-selluloosan-jatkojalosteet/9.7-selluloosakarbamaatit/.

Periyasamy A. P. 2022. Natural dyeing of cellulose fibers using syzygium cumini fruit extracts and a bio-mordant: a step toward sustainable dyeing. Sustainable materials and technologies, 33.

Pizzicato B., Pacifico, S., Cayuela, D., Mijas, G. & Riba-Moliner, M. 2023. Advancements in Sustainable Natural Dyes for Textile Applications: A Review. Molecules, 28(16), s. 5954.

Prabhu, K. H. & Bhute, A. 2012. Plant based dyes and mordant: A Review. Journal of Natural Products and Plant Resources, 2(6), s. 649-664.

Puma. 2020. Living Colours – designed to fade. [Verkkosivu]. [Viitattu 27.2.2024]. Saatavissa: https://designtofade.puma.com/project/living-colours.

Pylkkänen, K., Levón, S. & Kankkunen, E. 2021. Tekstiilikuituopas. Suomen Tekstiili & Muoti. [Verkkodokumentti]. [Viitattu 7.3.2024]. Saatavissa: https://www.stjm.fi/wp-content/uploads/2022/02/Tekstiilikuituopas_korjattu.pdf.

Räisänen, R., Primetta, A. & Niinimäki, K. 2015. Luonnonväriaineet. 2. p. 288 s. Maahenki, Helsinki. ISBN 978-951-51-5002-8.

Räisänen, R., Primetta, A., Toukola, P., Fager, S. & Ylänen, J. 2023. Biocolourants from onion crop side streams and forest mushroom for regenerated cellulose fibres. Industrial Crops and Products, 198, s. 116748.

Räisänen, R. 2024. Dosentti, yliopistotutkija ja BioColour -konsortion johtaja. Helsingin yliopisto. Haastattelu 12.3.2024. Liitteessä 1.

Samanta, A.K. & Konar, A. 2011. Dyeing of Textiles with Natural Dyes. Teoksessa: Kumbasar, E.P.A. (toim.) Natural dyes. 134 s InTech, Rijeka. ISBN: 978-953-307-783-3.

Saxena, S. & Raja, A.S.M. 2014. Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues. Teoksessa: Muthu, S.S. (toim.) Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing. Springer Singapore, s. 37–80. ISBN 978-981-10-1357-7.

Schurz, J. 1999. A bright future for cellulose. Progress in polymer science, 24(4), s. 481–483.

Suomen Tekstiili & Muoti. 2024. Tekstiilikuituopas – Biocelsol ja Kuura®. [Verkkosivu]. [Viitattu 8.3.2024]. Saatavissa: https://www.stjm.fi/tekstiilikuidut/biocelsol/.

Synnovis. 2018. Haematoxylin – the story of the blues. [Verkkosivu]. [Viitattu 23.3.2024]. Saatavissa: https://www.synnovis.co.uk/news-and-press/haematoxylin-%E2%80%93-the-story-of-the-blues.

Uusi puu. 2024. Helposti värjäytyvä puupohjainen tekstiilikuitu – Biocelsol-kuidusta valmistettujen tekstiilien värjääminen onnistuu pienellä vesimäärällä ja ilman suolankäyttöä värjäysprosessissa ympäristöä säästäen. [Verkkosivu]. [Viitattu 15.3.2024]. Saatavissa: https://www.uusipuu.fi/ratkaisut/helposti-varjaytyva-puupohjainen-tekstiilikuitu/.

Vankar, P.S. 2000. Chemistry of natural dyes. Resonance, 5(10), s. 73–80.

Vehviläinen, M., Määttänen, M., Setälä, H. & Rissanen, M. 2022. Functionalized Biocelsol-regenerated cellulosic fibres with improved dyeability with anionic reactive dyes. Teoksessa: Virtanen, A., Torvinen, K. & Vepsäläinen, J. (toim.) The 10th Nordic Wood Biorefinery Conference. Posterijulkaisu, s. 262–263. VTT Technical Research Centre of Finland.

Verma, S. & Gupta, G. 2017. Natural dyes and its applications: A brief review. International Journal of Research and Analytical Reviews, 4(4), s. 57–60.

Willis, S. 2023. How Sustainable Dyeing is Changing the Textile Industry. [Verkkosivu]. [Viitattu 21.3.2024]. Saatavissa: https://www.plugandplaytechcenter.com/resources/how-sustainable-dyeing-changing-textile-industry/.

Wilkes, A. 2001. The viscose process. Teoksessa: Woodings, C. (toim.) Regenerated Cellulose Fibres. Woodhead Publishing Limited, s. 37–61.

Yadav, S., Tiwari, K.S., Gupta, C., Tiwari, M.K., Khan, A. & Sonkar, S.P. 2023. A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives. Results in Chemistry, 5, s. 100733.

Yu, C. 2015. Natural textile fibres: vegetable fibres. Dong Hua University, Shanghai. Teoksessa: Sinclair, R. (toim.) Textiles and Fashion; Materials, Design and Technology. Woodhead Publishing Limited, s. 29-56. ISBN 978-0-85709-561-9.

Liite 1. BioColour-konsortion johtajan, Helsingin yliopiston professorin Riikka Räisäsen haastattelu

Osallistujat:	Riikka Räisänen (Helsingin yliopisto), Krista Koljonen (LUT) ja Ada Juujärvi (LUT)
Aika:	12.3.2024 klo 9–10
Paikka:	Teams

Haastattelukysymykset

1. Mikä luonnonväriaineiden käyttöaste on tällä hetkellä?
2. Minkälaiset markkinat luonnonväriaineilla tällä hetkellä on?
3. Eroaako luonnonvärien teollisen mittakaavan värjäysprosessi jotenkin synteettisten värien värjäysprosessista?
4. Voiko luonnonvärejä käyttää/käytetäänkö niitä nykyisissä värjäyskoneissa?
5. Olisiko yritysten mahdollista ns. noin vain ottaa luonnonvärejä käyttöön, vai mitä se vaatisi?
6. Mitkä selluloosakuidun ominaisuudet edesauttavat ja/tai haittaavat luonnonväriaineen kiinnittymistä kuituun? Mitkä muut tekijät edesauttavat värin kiinnittymistä kuituun?
7. Mikä selluloosapohjaisista kuiduista värjäytyy mahdollisesti parhaiten luonnonvä-reillä?
8. Olisiko selluloosapohjaisten tekstiilien värjäys luonnonväriaineilla ilman (me-talli)peittausaineita mahdollista/kannattavaa teollisessa mittakaavassa?
9. Mitä pitää vielä tutkia luonnonväriaineisiin liittyen, jotta niistä saataisiin kilpailu-kykyinen vaihtoehto synteettisille väreille?
10. Miten näet luonnon värien tulevaisuuden kehityksen?

1. Elintarviketeollisuus on jo hyvin pitkälti siirtynyt biopohjaisiin väriaineisiin, mutta tekstiiliteollisuudessa käyttö on kuitenkin vielä marginaalista. Myyntiin on tullut todella paljon pieniä eriä luonnonväreillä värjättyjä tekstiilejä, mutta siihen, että käyttö olisi laajempaa, on vielä tehtävä töitä. Käsityöllisessä mittakaavassa luonnonväriaineita ja biopohjaisia väriaineita käytetään paljon enemmän. Design-opinnoissa ainakin Euroopassa tekstiilisuunnittelijoille yleensä on mahdollisuus tehdä kursseja ja opintoja biopohjaisiin väriaineisiin liittyen ja varmaan tulevaisuudessa sitä kautta ne tulevat osaksi tekstiiliteollisuutta, mutta tekstiiliteollisuudessa vielä paljon pääasiassa mennään synteettisillä väreillä. Se johtuu osittain myös siitä, että biopohjaiset väriaineet ovat luonnossa ja luonnon prosessit yleensä pyrkivät siihen, että materia muuttuu ja hajoaa eli eivät ole pysyviä prosesseja. Me olemme tottuneet siihen, että väri ei koskaan muutu ja sen laatuvaatimus on olla täysin muuttumaton. Luonnonväriaineet eivät kuitenkaan ole niin pysyviä, joten se vaatii ihan omaa ajattelumaailmaa ja sitä, että koko ajatusmaailma lähtee eri näkökulmasta, kun mikä synteettisten väriaineiden näkökulma on.

   On paljon erilaisia käyttökohteita, johon biopohjaiset väriaineet sopisivat paljon paremmin kuin synteettiset värit. Esimerkiksi kun puun kaadon yhteydessä puun merkkausväri voisi olla mieluummin biopohjainen kuin synteettinen väriaine. Kun lähdemme ajattelemaan, että missä kaikessa väriaineita käytetään, on olemassa erityisen paljon sellaisia kohteita, joissa väriaineen pysyvyys onkin oikeastaan huono asia. Kaikkia tekstiilejä ei käytetä niin pitkään ja siinäkin on paljon eroja, että millä tavalla me väriaineita viedään eri materiaaleihin. Esimerkiksi termoplastisissa kuiduissa väri menee kuidun sisään, jolloin sen pysyvyys on aivan erilainen kuin esimerkiksi painoprosessilla missä väri on vain kuidun pinnalla. Sillä miten väriaine viedään materiaaliin, pystytään vaikuttamaan värin pysyvyyteen. Vaikka luonnonväriaineiden käyttö tekstiileissä on vielä marginaalista, mahdollisuuksia on olemassa.

2. Luonnonväriaineilla olisi kysyntää enemmän kuin mitä niitä tällä hetkellä tuotetaan. Suomalaisen yrityksen ”Natural Indigo Finland” tuote on nestemäisessä muodossa, mikä on ongelmallista, koska suoraan ei tiedetä mikä sen konsentraatio on ja vesimuodossa sen säilyvyys on huonompi. Tuotteen pitäisi olla jauhemaisessa muodossa, jolloin se olisi helppo kuljettaa, sen säilyvyys olisi parempi ja sitä olisi helpompi

annostella jatkokäyttöä varten. Lisäksi jauhemainen muoto soveltuu useampaan käyttöön, sillä nestemäinen muoto heti rajaa tietynlaiset sovellukset pois. Luonnonväriaineiden tuotanto on pullonkaula. Kun ajatellaan, että mihin kaikkeen luonnonväriaineita voitaisiin käyttää, niin Suomeenkin mahtuisi useampi kuin yksi luonnonväriaineiden tuottaja. Luonnonvärianeet ovat kuitenkin vielä niin uusi asia, että rohkeutta lähteä yrittämään ei vielä hirveästi ole. ”Minuun on jopa rahoittajat ottaneet yhteyttä ja kysyneet, että ketä he voisivat rahoittaa, kun haluaisivat rahoittaa tällaista alaa”, Räisänen kertoo. Euroopassa on muutamia isompia luonnonväriaineiden tuottajia, esimerkiksi Ranskassa Couleurs de Plantes, joka tuottaa isoja määriä luonnonvärejä. Lisäksi Euroopassa on useampia spinout-yhtiöitä, esimerkiksi Tanskassa, Englannissa ja Itävallassa, jotka tuottavat fermentoimalla valmistettuja väriaineita. Tämä tulee varmasti tulevaisuudessa lisääntymään, koska silloin ei olla enää vuoden kierrosta riippuvaisia eli siitä, milloin ja miten kasvit kasvavat.

3. Kyllä eroaa. Luonnonväriaineiden kanssa käytetään yleensä jotain metallisuolaa, jolloin metalli-ioni muodostaa kompleksin väriaineen kanssa ja sidoksen kuituun. Metallisuolat ovat ongelmallisia, koska niitä käyttäessä kaikki ei mene kuituun vaan niitä jää myös väriliemeen. Tällä hetkellä etsitään uusia tapoja, joilla voidaan tehdä esimerkiksi selluloosakuidun kationisointia muilla kuin metallikomplekseilla, jotta negatiivisesti varautuneet luonnonväriaineet saadaan tarttumaan negatiivisesti varautuneeseen selluloosakuituun. Puuvilla ja selluloosakuidut ovat haasteellisia luonnonväriaineilla värjätessä, kun taas proteiinikuidut ovat jo parempia niiden positiivisen aminoryhmien vuoksi. ”Mekin nyt tutkimme sitä, millä tavoin yksinkertaisesti voitaisiin luonnonyhdisteitä modifioida niin, että ne jo itsessään pystyisivät tarttumaan kuituun niin, ettei siinä tarvittaisi käyttää metallia”, Räisänen kertoo. Vähän samanlailla kuin synteettisissä väriaineissa on reaktiivisia ryhmiä, luonnonväriaineisiin voidaan lisätä reaktiivisia ryhmiä, jolloin väriaine reagoi kuidun kanssa.

4. Koska laitteisto aina maksaa, niin lähtökohtaisesti on kehitetty sellaisia menetelmiä, että luonnonväriaineita voidaan käyttää olemassa olevissa värjäyslaitteistoissa. ”Mekin olemme tehneet värjäyskokeiluita ja työpajoja yritysten kanssa niin näyttäisi siltä, että kyllä ihan ne normaalit laitteistot sopivat luonnonväreille”, Räisänen kertoo. Uusissa laitteissa on tarkastelu myös sitä, että veden kulutus olisi

mahdollisimman pieni. Vanhoissa laitteissa veden määrä suhteessa värjättävään materiaaliin saattoi olla 1:60, kun nykyään on laitteita, joissa vastaava suhde on 1:4 tai 1:1. Nykyiset koneet ovat sen verran tehokkaita, että pystytään hyvin pienillä liuosmäärillä värjäämään materiaalia.

5. ”Olen huomannut, että tietoa se vaatii”, Räisänen toteaa. Luonnonväriaineet eivät toimi samalla tavalla kuin synteettiset väriaineet. Tarvitaan tietoa siitä, miten luonnonväreillä värjätään samoilla laitteilla, mikä taas edellyttää koulutusta. ”Onkohan meillä Suomessa yhteensä edes neljää tällaista mitä nyt voidaan sanoa teollisen mittakaavan värjäämöksi”, Räisänen toteaa. Suomessa tekstiilien tuotantoa ei käytännössä ole juuri ollenkaan.

6. Selluloosan morfologinen rakenne vaikuttaa luonnonväriaineen kiinnittymiseen kuituun. Puuvillakuidun rakenne on kiinnittymisen kannalta vielä hankalampi kuin esimerkiksi jonkin regeneroidun selluloosakuidun rakenne eli regeneroidut sellukuidut värjäytyvät jo paremmin. Mitä huokoisempaa materiaali on, sitä helpompaa väriaineiden on mennä huokosiin ja kiinnittyä kuituun. Esimerkiksi merinovilla on hyvin hienoa ja huokoista, minkä takia se värjäytyy kaikista parhaiten. Sen sijaan hyvin karkea villa värjäytyy huonommin. Myös pH vaikuttaa siihen, miten väriaine pääsee lähestymään kuitua. Vaikka selluloosaa usein värjätään emäksisessä pH:ssa niin luonnonväriaineille, ainakin tietyntyyppisille väriaineille kuten flavonoideille, hapan pH on paras. Tämä johtuu varmaan siitä, että väriainemolekyylit eivät ole niin ionisoituneessa muodossa, jolloin vetysidoksia muodostuu enemmän.

7. Pellava värjäytyy puuvillaa jo vähän paremmin. Parhaiten värjäytyvät regeneroidut selluloosakuidut, kuten lyocell ja ioncell. Syynä tälle on kuidun huokoisuus sekä aukon pituus, kun kuitua kehrätään. Kuidun kehräysvaiheessa voidaan vaikuttaa kuidun morfologiseen rakenteeseen.

8. Eri mahdollisuuksia on. Esimerkiksi kitosaanin käyttöä positiivisena peittausaineena on tutkittu. Lisäksi voidaan modifioida kuitua ja väriainetta sekä vaikuttaa siihen, miten väriaine tuodaan kuituun. Regeneroitujen selluloosakuitujen kohdalla väriaine voidaan myös laittaa suoraan kuitumassaan eli massa voidaan värjätä ennen kuin siitä tekee kuidun. Tällöin väriaineen pysyvyys, tai ainakin vesipesun kesto, voisi

oletettavasti olla parempi, kuin että väriaine tuodaan kuidun pintaan kuidun valmistuksen jälkeen.

9. ”Paljon kaikkea”, Räisänen toteaa. Mikrobien tuotannossa on vielä paljon tutkittavaa. Esimerkiksi sienissä voisi olla jo valmiina jotain väriä, jota voisi hyödyntää. Vielä ei ole ollut keskustelua geenimuunnelluista väriaineista, mutta varmasti siitä tulee keskustelua, jos tällaisia väriaineita tulee enemmän. Tähän liittyen varmasti pitää myös käydä keskusteluja ja miettiä, että miten se kuluttajille markkinoidaan. EU:n puolesta varmaan jotain lainsäädäntöä tähän liittyen tulee. Jos tuote on suoraan luonnosta peräisin oleva ja vesieristyksellä tehty, sitä ei lasketa kemikaaliksi, ennen kuin sitä tuotetaan riittävän suuressa mittakaavassa. Tällöin kemikaalilainsäädäntö koskee sitä, riippumatta siitä mistä se on peräisin tai miten se on tuotettu.

10. ”Liputan luonnonvärien puolesta ja uskon, että niiden käyttö tulee lisääntymään, sillä meillä on niin suuri paine kehittää puhtaampia ja vihreämpiä tapoja tehdä asioita”, Räisänen toteaa. Tekstiilien kuluttamista ylipäätänsä pitää alkaa miettimään eri tavalla, sillä se ei voi tällä tavalla enää jatkua. Lisäksi on siirryttävä pois öljypohjaisista tuotteista ja synteettiset väriaineethan ovat puhtaasti öljyteollisuuden tuotteita. Euroopassa ja Suomessa me olemme viherkuplassa siinä mielessä, että täällä monet kestävyyden asiat ovat edellä. Tämä on tietenkin hyvä asia ja edelläkävijöitä tarvitaan, mutta Euroopan ulkopuolella on vielä paljon tekemistä kestävyyden ja terveellisten väriaineiden eteen. Mutta paljon on menty eteenpäin ja väriaineista puhutaan nykypäivänä enemmän.