

Kasviperäisen indigon suora sähkökemiallinen pelkistys

Anne Vuorema¹⁾, Albert Roessler^{2,3)}, David Crettenand^{2,4)} Paul Rys²⁾ ja Marjo Keskitalo¹⁾

1) *Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus, Kasvinviljely ja biotekniikka, 31600 Jokioinen, anne.vuorema@mtt.fi, ja marjo.keskitalo@mtt.fi*

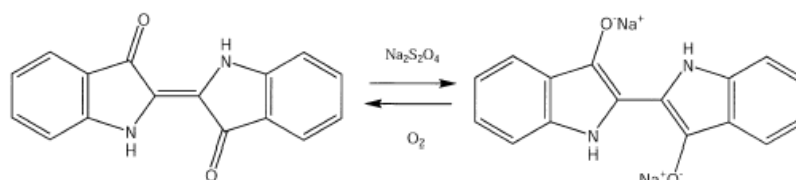
2) *Institute for Chemical and Bioengineering, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Hoenggerberg, CH-8093 Zurich, Switzerland*

3) *Adler-Werk Lackfabrik, Zentrale Entwicklung und Analytik, A-6130 Schwaz, Austria*

4) *Institute for Manufacturing Automation, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zentrum, CH-8092 Zurich, Switzerland*

Johdanto

Indigo kuuluu ns. kyyppiväreihin, jotka eivät ole sellaisenaan liukoisia veteen vaan tullakseen liukoiksi ne pitää pelkistää leukoväreiksi. Liukoisuus veteen on oleellista, jotta värillä voidaan värjätä esimerkiksi kankaita tai lankoja. Indigon pelkistyessä leukoindigoksi sininen liuos muuttuu kellertäväksi veteen liukenevaksi aineeksi. Aikaisemmin indigon pelkistämiseen käytettiin käymiskyyppiä (Padden ym. 1999), mutta tällä hetkellä sekä synteettinen että kasvi-indigo pelkistetään kemiallisesti pääasiassa natriumditioniitilla. Tämä aiheuttaa värjäämöiden jätevesien saastumista sekä estää haitallisuutensa takia kasviperäisen indigon käytön laajentumisen. Vaihtoehtoisia menetelmiä indigon pelkistämiseen siis tarvitaan. Niitä on haettu muun muassa orgaanisista pelkistimistä, joiden hajoamistuotteet olisivat biologisesti hajoavia, myös ultraäänen käyttöä pelkistykseen edistämässä on tutkittu. (Roessler ym. 2002 b) Indigon pelkistämistä sähkökemiallisesti on tutkittu ja sen on todettu olevan suotuisa pelkistysmenetelmä, koska se vähentää kemikaalien käyttöä värjäyksessä huomattavasti. (Roessler ym. 2002 a) Itävallassa on tutkittu indigon epäsuoraa sähkökemiallista pelkistystä, jossa käytetään mediaattoria mukana pelkistysprosessissa. (Bechtold ym. 1996) Sveitsissä, ETH:ssä (*Swiss Federal Institute of Technology Zurich*) on kehitetty useampaakin menetelmää, suoraa sähkökemiallista pelkistystä, elektrokatalyyttistä hydrogenaatiota ja suoraa sähkökemiallista pelkistystä grafiittigranulielektrodilla. (Roessler 2003)



Kuva 1 Indigon pelkistys natriumditioniitilla leukoindigoksi (Roessler ym. 2002 c)

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli testata voidaanko synteettiselle indigolle kehitettyä sähkökemiallista pelkistysmenetelmää käyttää myös kasviperäiselle indigolle. Pelkistysmenetelmänä käytettiin suoraa sähkökemiallista pelkistystä grafiittigranulielektrodilla. Synteettisen ja kasvi-indigon erona on mm. se, että kasveista peräisin olevassa raakaindigossa on mukana muun muassa maasta, itse kasvista ja hyönteisistä peräisin olevia orgaanisia aineita, jotka voivat vaikuttaa reaktioon sekä laitteen toimintaan.

Aineisto ja menetelmät

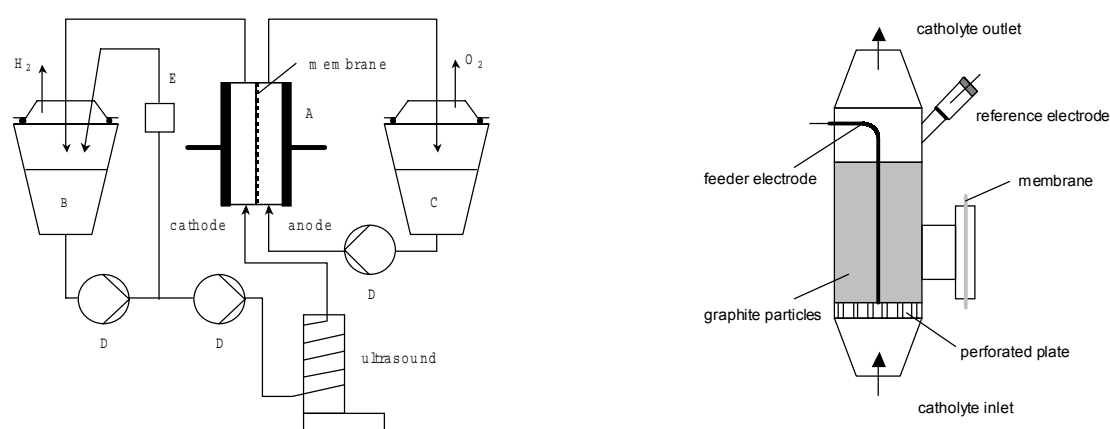
Indigon eristys

Kasviperäisen indigon sähkökemialliseen pelkistykseen käytettiin kahdessa eri lämpötilassa eristettyä indigolientä. Värimorsingon lehdet pestiin huolellisesti ennen eristystä. Viileäeristyksessä käytettiin huoneenlämpötilaista noin 20°C vettä jota kaadettiin morsingon lehtien päälle ja pidettiin 48h. Eristyksen jälkeen lehdet poistettiin ja indigon esiasteet jäivät veteen. Liuoksen pH nostettiin emäksiseksi 1M NaOH:lla, jolloin vapaa indoksyyli vapautui hydrolyysissä indigon esiasteista. Liuos ilmastettiin paineilmalla, jolloin indigo muodostui indoksyylimolekyyliden dimerisoituessa. Lopuksi lisättiin happoa, jotta indigon muodostuminen olisi täydellistä. Kuumaeristyksessä käytettiin noin 80°C vettä, jota kaadettiin lehtien päälle ja pidettiin 10 min. Eristyksen jälkeen lehdet poistettiin ja indigon esiasteet jäivät

veeten. Eristyksen jälkeen liuos jäähdytettiin mahdollisimman nopeasti vesikierron avulla. Liuoksen pH nostettiin emäksiseksi, jolloin vapaa indoksyyli vapautui hydrolyysissä indigon esiasteista. Liuos ilmastettiin paineilmailalla, jolloin indigo muodostui indoksyylimolekyylien dimerisoituessa. Lopuksi lisättiin happoa, jotta indigon muodostuminen olisi täydellistä.

Indigon sähkökemiallinen pelkistys

Sähkökemiallisen pelkistyksen kokeet tehtiin ETH:lla Zürichissä (Eidgenössische Technische Hochschule Zurich). Pelkistyskokeissa käytettiin ETH:lla kehitettyä laitetta, joka on kuvassa Kuva 2. Siinä katolyytinä oli indigoliemi, jossa oli 1M NaOH. Anolyytinä oli pelkkä 1M NaOH. Pelkistyslämpötilana oli 50°C, virtatiheytenä oli 2mA/cm² liuoksen kulkunopeutena 1.68 cm s⁻¹. Indigon pelkistys tapahtui grafiittigranulipatjalla, joka toimi työelektrodina. Ruostumaton teräslanka, joka oli sijoitettu keskelle patjaa, toimi virransyöttäjänä. Ru/Ta käytettiin anodimateriaalina ja kenno oli jaettu kahteen Nafion-324 kalvolla (DuPont). Katolyytti- ja anolyyttiliemet pumpattiin kennon läpi ja indigo kulki liuoksen mukana grafiittigranulipatjan läpi ja pelkistyi samalla elektrodilla.

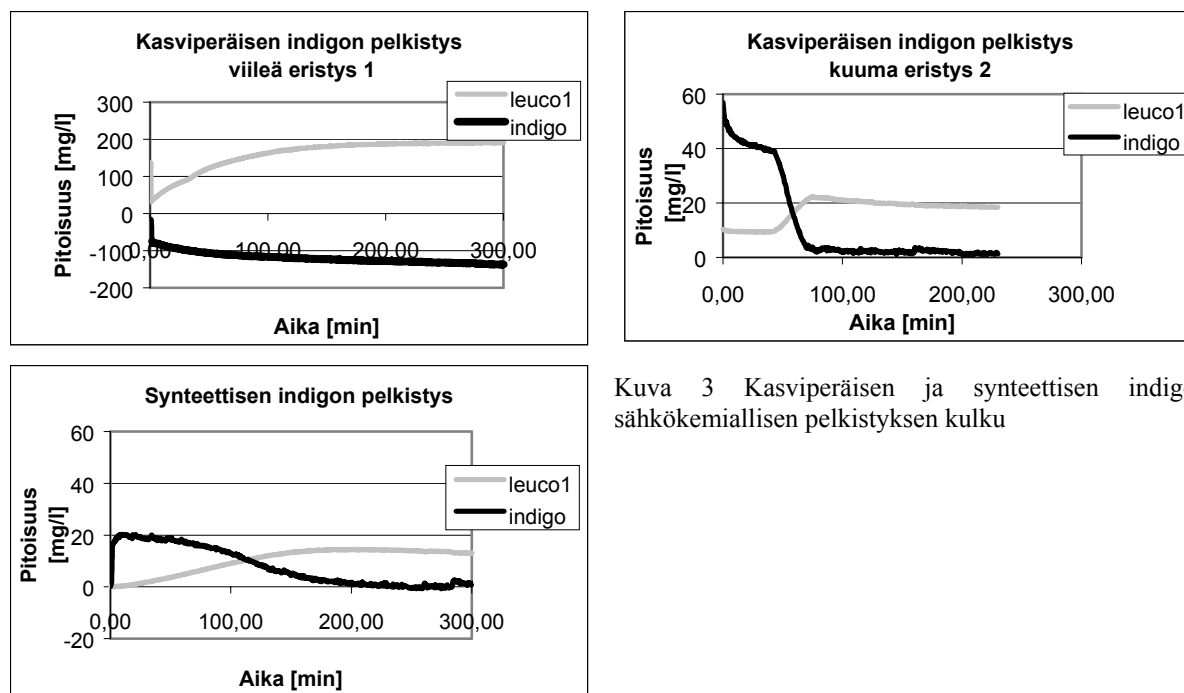


Kuva 2 Kaaviokuva reaktorista ja kennon katodipuolesta (A. Roessler)

Tulokset ja tulosten tarkastelu

Indigon eristyksessä normaalisti käytettyä kylläistä Ca(OH)₂ ei voitu nyt käyttää, koska Ca²⁺ ionien havaittiin aiemmin mahdollisesti häiritsevän sähkökemiallista pelkistystä tuhoamalla kennossa olevaa kalvoa, joten emäksenä käytettiin 1M NaOH.

Kasviperäisen indigon sähkökemiallisessa pelkistyksessä käytettiin elektrodina grafiittigranulipatjaa ja kokeissa sen todettiin toimivan MTT:ssä eristetyn indigon pelkistyksessä. Kuvassa **Kuva 3** on indigon sähkökemiallisen pelkistyksen kulku esitetty kolmella eri näytteellä, synteettisellä indigonäytteellä ja kasviperäisellä indigolla, viileä- ja kuumaeristysnäytteellä. Sähkökemiallisen pelkistyksen havaittiin etenevän eri tavalla kasviperäisellä indigolla kuin synteettisellä indigolla. Eri eristysmenetelmillä tuotettujen indigonäytteiden pelkistyksen todettiin olevan myös erilaiset. sen indigon pelkistysnopeus oli huomattavasti suurempi kuin synteettisen indigon. Synteettiselle indigolle pelkistysnopeus oli 0,9 umol/min, kun kuumaeristetyllä kasviperäisellä indigolla se oli 3.9 umol/min ja vielä korkeampi viileäeristetyllä näytteellä.



Kuva 3 Kasviperäisen ja synteettisen indigon sähkökemiallisen pelkistytksen kulku

Johtopäätökset

Tutkimukset kasvi-indigon sähkökemiallisesta pelkistyksestä ovat vasta aluillaan. Tehdyt tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että synteettiselle indigolle kehitetty menetelmä voisi sopia myös kasvi-indigon pelkistykseen. Kasviperäisen indigon havaittiin pelkistyvän nopeammin kuin synteettisen indigon. Tämä voidaan selittää kasviperäisessä indigossa olevilla epäpuhtauksilla esimerkiksi morsingon lehdistä eristyksen aikana uuttuneilla flavonoideilla, mutta myös kasvi-indigon fysikaalisen koostumuksen erilaisuus voi vaikuttaa pelkistytksen kulkuun. Esimerkiksi indigohiukkasten koko voi olla paljon pienempi kasviperäisellä indigolla kuin synteettisellä indigolla, jolloin reaktiopinta-ala on suurempi kasvi-indigolla. Kasvi-indigon sähkökemiallisen pelkistytksen tutkiminen voi tuoda uutta tietoa myös synteettisen indigon pelkistytksen, esimerkiksi mahdollisia uusia apuaineita pelkistytksen tehostamiseen. Uuden pelkistytmenetelmän kehittäminen olisi askel kohti ekologista tekstiilituotantoa ja loisi sitä kautta kysyntää myös kasviperäiselle indigolle.

Kirjallisuus

- Bechtold, T. Burtscher, E. Turcanu, A. ja Bobleter, O.** 1996. Indirect Electrochemical Reduction of Dispersed Indigo Dye. *Journal of Electrochemical Society*. 143:2411-2416.
- Padden, A.N. Dillon, V.M. Edmonds, J. Collins, M.D. Alvarez, N. ja John, P.** 1999. An indigo-reducing moderate thermophile from a woad vat, *Clostridium isatidis* sp. nov. *International Journal of Systematical Bacteriology* 49: 1025-1031.
- Roessler, A.** New electrochemical methods for the reduction of vat dyes. 2003. Dissertation. Zurich.
- Roessler, A. Crettenand, D. Dossenbach, O. Marte, W. ja Rys, P.** 2002. a. Direct Electrochemical reduction of indigo. *Electrochimica Acta* 47: 1989-1995.
- Roessler, A. Dossenbach, O. Marte, O. ja Rys, P.** 2002. b. Direct electrochemical reduction of indigo: process optimization and scale-up in a flow cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 32: 647-651.
- Roessler, A. Dossenbach, O. Marte, W. ja Rys, P.** 2002. c. Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes. *Dyes and Pigments* 54: 141-146.