



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**PILLIROOST JOOGIKÕRTE VIIMISTLEMINE JA  
VÄRVIPÜSIVUSE KATSETAMINE**

**FINISHING OF REED DRINKING STRAWS AND TESTING  
OF COLOR FASTNESS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Catherine Kilumets

Üliõpilaskood: 179493EANB

Juhendaja: Heikko Kallakas, teadur

Tallinn, 2020

## **AUTORIDEKLARATSIOON**

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“04.” juuni 2020

Autor: Catherine Kilumets

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

“04.” juuni 2020

Juhendaja: Heikko Kallakas

Kaitsmisele lubatud

“.....” .....2020

Kaitsmiskomisjoni esimees: Tiia Plamus

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Catherine Kilumets, 179493EANB  
**Õppekava, peeriala:** EANB, Materjalitehnoloogia  
**Juhendaja(d):** teadur, Heikko Kallakas PhD, +372 6202910

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Pilliroost joogikõrte viimistlemine ja värvipüsivuse katsetamine  
(inglise keeles) Finishing of reed drinking straws and testing of color fastness

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Pillirookõrtele sobivate viimistlusainete valimine
2. Pillirookõrtele viimistlustehnoloogiate katsetamine
3. Viimistluse püsivuse katsetamine

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Värvimine pihustusmeetodil linaõlivärvi, keraamikavärvi, klaasvärvi lahustega	23.08.19
2.	Värvimise püsivuskatsed kuuma vee (70 °C); etanooliga (10%, 20%, 30%, 50%)	30.08.19
3.	Töö teoreetilise osa kirjutamine	06.10.19
4.	Immutus alkoholi baasil värvainega, linaõlivärviga, marjadega, mahladega, pigmentidega ja toiduvärvidega	03.11.19
5.	Immutuse püsivuskatsed kuuma vee (70 °C); etanooliga (10%, 20%, 30%, 50%)	10.11.19
6.	Skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM) katsekehade ettevalmistus ja ülesvõtted	22.04.20
7.	Tulemuste analüüs	08.05.20
8.	Lõputöö deklaratsiooni esitamine	11.05.20
9.	Lõputöö esitamine	04.06.20
10.	Lõputöö kaitsmine	11.06.20

**Töö keel:** Eesti keel

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "04." juuni 2020 a

**Üliõpilane:** Catherine Kilumets ..... "04." juuni 2020 a  
/allkiri/

**Juhendaja:** Heikko Kallakas ..... "04." juuni 2020 a  
/allkiri/

**Programmijuht:** Tiia Plamus ..... "04." juuni 2020 a  
/allkiri/

Inseneriteaduskond

## **AVALDUS**

Palun piirata ligipääs ja tagada kinnine kaitsmine minu bakalaureusetööle teemal „*Pilliroost joogikõrte viimistlemine ja värvipüsivuse katsetamine*“ ja mitte avalikustada seda TalTech digikogus kuna töö sisaldab ärisaladust.

Lugupidamisega

Catherine Kilumets  
20.05.2020

Kooskõlastatud:  
Juhendaja  
Heikko Kallakas

Kooskõlastatud:  
Dekaan  
Fjodor Sergejev

Kooskõlastatud:  
Kaitsmiskomisjoni esimees  
Tiia Plamus

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
SISSEJUHATUS .....	9
1 LOODUSLIKUD JOOGIKÕRRED.....	10
1.1 Paber .....	10
1.2 Bambus.....	10
1.3 Nisu .....	11
1.4 Pilliroog .....	12
2 JOOGIKÕRRE VIIMISTLUSE VÄLJA TÖÖTAMINE .....	15
2.1 Nõuded .....	15
2.2 Lahenduste valik.....	15
3 MATERJALID JA MEETODID .....	16
3.1 Materjalid .....	16
3.1.1 Joogikõrred.....	16
3.1.2 Värvained .....	16
3.1.3 Lahustid .....	16
3.1.4 Marjad ja mahlad.....	17
3.1.5 Pigmendid ja toiduvärvid .....	17
3.2 Viimistlusmeetodid.....	18
3.2.1 Värvimine pihustusmeetodil .....	19
3.2.2 Immutamine .....	20
3.3 Püsivuse katsed.....	22
3.4 Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) .....	22
3.4.1 Katsekehade ettevalmistus .....	23
4 KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS .....	26
4.1 Viimistluse tulemused.....	26
4.1.1 Värvimine .....	26
4.1.2 Immutus .....	27
4.2 Viimistluse püsivus.....	28
4.2.1 Kuuma vee katse.....	28
4.2.2 Etanooli katse .....	29
4.3 SEM ülesvõtted.....	30
4.4 Hinnaproгноos .....	32
KOKKUVÕTE .....	33
SUMMARY.....	34
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	35

## **EESSÕNA**

Antud lõputöös on koostöö Sutu OÜ-ga. Tegemist on Saaremaa pilliroost joogikõrte tootjaga. Töö teostamine ja informatsiooni käsitlemine toimub Tallinna Tehnikaülikooli puidutehnoloogia laboris. Lõputöö teemat aitas sõnastada juhendaja Heikko Kallakas.

Lõputöö annab ülevaate pilliroost joogikõrte viimistlusvõimalustest. Eelnevalt puidutehnoloogia laboris tehtud viimistlusmeetodid on samuti mainitud.

Võtmesõnad: Pilliroog, joogikõrs, viimistlus, tootearendus, püsivuskatsed, bakalaureusetöö.

## JOONISTE LOETELU

Joonis 1.1 Patenteeritud paberkõrs (Stone et al., 1888) .....	10
Joonis 1.2 Patenteeritud painduv joogikõrs: (1) klaasnõu; (2) kõrs; (3) painduv sektsioon; (4) liikuv kõrreosa (Friedman, 1937) .....	10
Joonis 1.3 Bambuskõrs ('Bamboo drinking straw', 2019) .....	11
Joonis 1.4 Nisukõrs ('Wheat drinking straws', 2019) .....	12
Joonis 1.5 Phragmites australis (Wood, 2018) .....	12
Joonis 1.6 Pilliroost joogikõrred ('Drinking reed straws', 2019) .....	13
Joonis 1.7 Pilliroo viljakoristus Saaremaal (Sutu OÜ andmebaas).....	13
Joonis 3.1 HVLP värvipüstol 2,5mm düüsiga .....	19
Joonis 3.2 Küttekehaga autoklaav.....	20
Joonis 3.3 Carl Zeiss AG - ULTRA 55 .....	22
Joonis 3.4 Katsekehade ettevalmistamise skeem .....	23
Joonis 3.5 5 cm SEM katsekehad .....	23
Joonis 3.6 PROXXON MICROMOT 50/E 22328-2015.....	24
Joonis 3.7 Buehler AutoMet 250 .....	24
Joonis 3.8 Quorum Q150R .....	25
Joonis 3.9 SEM-i valmis katsekehad .....	25
Joonis 4.1 Pihustuse tulemused massiosakaaludega: (a) keraamikavärv + vesi, 50/50; (b) klaasvärv + lakibensiin, 50/50; (c) Tikkurila linaõlivärv + lakibensiin, 70/30; (d) Allbäck linaõlivärv + lakibensiin, 70/30 .....	26
Joonis 4.2 Logo pärast immutust - purustatud metsmustikad + PME must toiduvärv	27
Joonis 4.3 Immutuse tulemused: (a) alkoholi baasil vedelik; (b) linaõlivärv + linaõli, lisaks 100g tärpentini; (c) mustsõstra mahl; (d) mustsõstra mahl + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (e) purustatud metsmustikad, S- karestatud; (f) mustsõstramahl ja PME sinine pasta; (g) purustatud metsmustikad + PME must toiduvärv; (h) purustatud mustsõstrad, teibiga kõrred karestatud; (i) etanool+vesi, 50/50 ja kinaver ; (j) etanool+vesi, 50/50 ja Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
Joonis 4.4 FEG-SEM ülesvõtted ristlõikes, 300x: (a) Viimistlemata; (b) Immutus peitsiga; (c) Pihustus - 50/50 keraamikavärv + vesi; (d) Immutus - 50/50 etanool + vesi, must raudoksiid; (e) Immutus - purustatud mustsõstrad; (f) Immutus - mustsõstramahl, PME sinine toiduvärv; (g) Immutus - mustsõstramahl, must raudoksiid.....	31

## TABELITE LOETELU

Tabel 1.1 Looduslike kõrte koostised (Allikad: <sup>1</sup> (Wang, 2010); <sup>2</sup> (Pasha et al., 2013); <sup>3</sup> (Mn, Mm, & Ia, 2018)) .....	14
Tabel 2.1 Joogikõrre viimistluse nõuded .....	15
Tabel 2.2 Lahenduste valik .....	15
Tabel 3.1 Eelnevad viimistlusmeetodid (Aro, 2020; Hafezefati, 2019).....	18
Tabel 3.2 Pihustuste kirjeldus.....	19
Tabel 3.3 Ettevõtte Barrus AS immutamise tehnoloogia.....	21
Tabel 3.4 Immutuste kirjeldus.....	21
Tabel 3.5 SEM katsekehade kirjeldus .....	23
Tabel 4.1 Pihustuste kuuma vee katse tulemused .....	29
Tabel 4.2 Immutuste kuuma vee katse tulemused .....	29
Tabel 4.3 Pihustuste etanooli katse tulemused .....	29
Tabel 4.4 Immutuste etanooli katse tulemused .....	30
Tabel 4.5 Kasutatud viimistlusmaterjalide hinnad .....	32
Tabel 4.6 Viimistluste hinnaprognos .....	32



## SISSEJUHATUS

Inimesed on kasutanud juba sajandeid õõnsaid, silindrilisi torusid vedelike tarbimiseks. Muistsed sumerid on esimesed, kes kasutasid 5000 aastat tagasi õlu pruulimise käigus pilliroost või kullast torusid, et jõuda vedelikuni mis on käärimisproduktide all (Katz, Solomon & Voigt, 1986).

13. jaanuaril, 1888 aastal sai Marvin Stone patendi paberist joogikõrrele. Enne seda kasutati rukkist kõrsi, mis lagunes kasutuse käigus ning andis joogile rohuse maigu. (Thompson, 2011)

Tänapäeval, Milo Crassi uuringute kohaselt kasutavad ameeriklased iga päev 500 miljonit joogikõrt (Cress, 2016). Enamik neist on valmistatud plastikust. 2017 aasta alguses avaldatud uuringu kohaselt reostavad koguni kuni 8,3 miljardit plastikust kõrt ülemaailmselt randasid (Geyer, Jambeck, & Law, 2017).

2021. aastaks on Euroopa Parlament otsustanud keelata teataval määral ühekordselt kasutatavat plastikut (kõrred, vatitikud ja söögiriistad). Selle puhul on oluline leida taastuvaid alternatiive. (European Parliament, 2018) Antud lõputöös arendatakse pilliroo joogikõrsi.

Harilik pilliroog (*Phragmites australis (Cav.) Trin. ex Steud.*) on taastuv orgaaniline materjal, mida leiab laialdaselt Eesti märgaladelt ja mis oleks heaks asendajaks plastikkõrrele. Tarbijate täiendavaks köitmiseks pole antud kõrtele veel leitud püsivat viimistlust.

Antud bakalaureuse töö eesmärkideks on:

- valida pillirookõrtele sobilik viimistlusaine kasutades pihustusmeetodit ja immutust.
- viia läbi tehnoloogilised katsed TalTech puidutehnoloogia labori viimistlusseadmetega ning katsetada viimistluste püsivust soojas vees ja etanoolis.

Töö esimene peatükk tutvustab looduslikke joogikõrsi – paber, bambus, nisu ja pilliroog. Teises ja kolmandas peatükis kirjeldatakse viimistluse jaoks vajalikke nõudeid, kasutatud materjale ja viimistlusmeetodeid. Viimane peatükk kirjeldab katselist osa, mis viidi läbi TalTech puidutehnoloogia laboris viimistluste ja püsivuskatsete näol ning TalTechi optoelektronsete materjalide füüsikalaboris skaneeriva elektronmikroskoobi ülesvõtete näol.

# 1 LOODUSLIKUD JOOGIKÕRRED

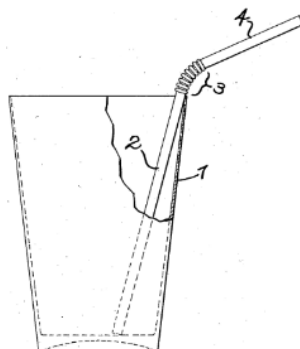
## 1.1 Paber

Sissejuhatuses mainiti, et paberkõrrele on loodud patent (vt Joonis 1.1). Manillapaberist riba keritakse spindli abil torukujuliseks ning välimine ots kinnitatakse adhesiiviga. Terve kõrs on hiljem kaetud parafiiniga või muu veekindla materjaliga. Antud konstruktsiooniga kõrsi kasutatakse siiani. (Stone, Washington, & Columbia, 1888)



Joonis 1.1 Patenteeritud paberkõrs (Stone et al., 1888)

1937. aastal patenteeriti Joseph Bernard Friedmani poolt kurrutatud paberkõrs (vt Joonis 1.2), mis võimaldas kõrrel painduda. Selle jaoks keritakse esialgu õlitatud paber, parafiinpaber või sellele sarnane materjal toruks. Seejärel asetatakse toru temast väiksema diameetriga spindlile, mis lainestab kindla sektsiooni seestpoolt ja pöörlev ratas väljaspoolt. (Friedman, 1937)



Joonis 1.2 Patenteeritud painduv joogikõrs: (1) klaasnõu; (2) kõrs; (3) painduv sektsioon; (4) liikuv kõrreosa (Friedman, 1937)

## 1.2 Bambus

Bambus on seest õõnes lüliline troopiliste kõrreliste puitunud tüvi (vt Joonis 1.3). Kuulub perekonda *Poaceae*. Bambuspuidu koostise leiab

Tabel 1.1, kus on näha, et tal on võrreldes teistega kõige kõrgem tselluloosi protsent. Struktuurselt koosneb bambuspuit paralleelsetest fiibritest, mille vahesid täidab ligniin. (Azeez & Orege, 2018; Kikas, 2004)

Bambust iseloomustab erakordselt suur kasvukiirus (on viiteid kuni meetristele ööpäevastele kasvukiirustele). Omadused nagu välimus, tugevus, kõvadus koos suure

kasvukiirusega on teinud bambuse atraktiivseks asendajaks erinevates tööstussektorites. (Azeez & Orege, 2018; Kikas, 2004)

Hiina on kõige ulatuslikum bambuse tootja (eksportimaht aastal 2009 oli 57,3%). Bambuseliike leidub kõikidel mandritel välja arvatud Euroopa. (Azeez & Orege, 2018) Kuna bambus kasvab troopilistel aladel, Eestisse transportimisel jääb maha ökoloogiline jälg.



Joonis 1.3 Bambuskõrs ('Bamboo drinking straw', 2019)

### **1.3 Nisu**

Nisu on kõrreliste sugukonda kuuluv kultuurtaim (vt Joonis 1.4). Nisu kõrred moodustavad 60% saagist. Üks hektar nisu toodab üle 4,8 tonni kõrsi. Kõrs on maapealne fraktsioon pärast teravilja eemaldamist. (Pasha, Saeed, Waqas, Anjum, & Arshad, 2013)

Nisukõrs on taastuv, vormitav, anisotroopne, hüdrokoopne, läbilaskev, viskoelastne ja põletatav. On lignotselluloosmaterjal, mille info koostise kohta on

Tabel 1.1. (Pasha et al., 2013) Kõrrena sobib ühekõrdseks kasutuseks, sest kõrre sein on õhuke.



Joonis 1.4 Nisukõrs ('Wheat drinking straws', 2019)

## 1.4 Pilliroog

Harilik pilliroog (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) on märgalade taim perekonnast, mida on inimene kasutanud iidsetest aegadest. See on pikk (kuni 6 meetrit), õhuke ja väga produktiivne kõrreline (*Poaceae*) (vt Joonis 1.5 ja Joonis 1.6), mille maapealne biomass on kuni 30 tonni/ha/aasta. Teda leidub igal mandril v.a Antarktika. Oma ülemaailmse domineerivuse tõttu on ta odav ja toormaterjalina kergesti kättesaadav. Võrreldes teiste kõrtega (vt Joonis 1.1) on pilliroog sarnane nisule. Struktuuri poolest on oma vastupidavate seinte tõttu rohkem bambuse moodi. (Köbbing, Thevs, & Zerbe, 2013; 'Phragmites australis', 2007)



Joonis 1.5 Phragmites australis (Wood, 2018)

Kasvades märgalades, on pillirool iseloomulik veekindlus ja vastupidavus. Nimelt on pillirool välismiseks kihiks tugikude (*Sclerenchyma*). See on surnud rakkudest paks kiht, mis koosneb ligniinist ja tselluloosist (60%-80%). (Carrillo-López, 2019; Henriques & Webb, 1989)



Joonis 1.6 Pilliroost joogikõrred ('Drinking reed straws', 2019)

Pilliroog paljuneb juurestiku, ehk risoomide abil, mille levimise kiiruseks on 5 m aastas. Tema kasvutingimusteks on madal vesi (<1,0 m) ja suure orgaanilise aine sisaldusega pinnas. Üleüldiselt on ta tolerantne antud parameetritega – pinnase happelisus (võib olla pH 3,6 – 8,6) ja soolsus (0 – 15 praktilise soolsuse ühikut). Kõige kvaliteetsemat kasvu tagab kliimavööndis, kus esineb talve ja suve temperatuurilist kontrasti. (Miljan & Kask, 2013)

Eestis on roostike pindala hinnanguliselt 20 000 hektarit ja peamiselt asetseb seal pilliroog. Suurim roostik asub Matsalus (umbes 2000 ha). (Keskkonnaamet, 2016) Läänemeres on rohkem kui 300 000 hektarit (Miljan & Kask, 2013). Seetõttu on siinne turg soodne antud kõrte jaoks. Joonis 1.7 on kujutatud firma Sutu OÜ viljakoristust ning Eestis tegelevad pilliroo kõrtega veel ka Suckõrs ja Strawberry. Kõik ettevõtted asuvad Saaremaal.



Joonis 1.7 Pilliroo viljakoristus Saaremaal (Sutu OÜ andmebaas)

Tabel 1.1 Looduslike kõrte koostised (Allikad: <sup>1</sup>(Wang, 2010); <sup>2</sup>(Pasha et al., 2013); <sup>3</sup>(Mn, Mm, & Ia, 2018))

<b>Kõrre tüüp</b>	<b>Tselluloos, %</b>	<b>Hemitselluloos, %</b>	<b>Ligniin, %</b>
<sup>1</sup> Bambus	73,83	12,49	10,15
<sup>2</sup> Nisu	35-40	30-35	10-15
<sup>3</sup> Pilliroog	43,05 ± 3,98	30,68 ± 3,15	20,34 ± 1,56

## 2 JOOGIKÖRRE VIIMISTLUSE VÄLJA TÖÖTAMINE

### 2.1 Nõuded

Lähteinfona on antud, et kõrre viimistlus peab olema loodussõbralik, vastupidav ning ühtlase ja loomuliku katvusega. Samuti avaldati soovi eri värvidele – must, valge ja punane. Sellest tulenevalt, Tabel 2.1 on välja toodud viimistluse nõuded, mis olid vajalikud ja soovituslikud ideaalsele viimistlusele.

Tabel 2.1 Joogikõrre viimistluse nõuded

Joogikõrre viimistluse vajalikud omadused	Fikseeritud nõue	Soovituslik
Madal hind	X	
Vastupidavus vedelikes	X	
Ohutu kokkupuutel toiduga	X	
Neutraalne lõhn		X
Lühike viimistlusprotsess		X
Lai värvivalik		X
Ühtlane pinnakatvus	X	
Loodussõbralik	X	

### 2.2 Lahenduste valik

Eelnevas alapeatükis olevate nõuete seast valiti olulisemad nõuded. Tabel 2.2 on välja pakutud võimalikud lahendused, mida käsitletakse ka antud lõputöös.

Tabel 2.2 Lahenduste valik

Vajalik omadus	Võimalik lahendus		
Ohutu kokkupuutel toiduga	Marjad ja mahlad	Keraamikavärv	Linaõlivärv
Ühtlane pinnakatvus	Värvimine pihustusmeetodil	Körte immutamine	
Loodussõbralik	Marjad ja mahlad	Värvained, mis lagunevad koos kõrrega	
Lai värvivalik	Keraamikavärv	Pigmentid	Toiduvärvid

## **3 MATERJALID JA MEETODID**

### **3.1 Materjalid**

#### **3.1.1 Joogikõrred**

Antud lõputöös oli kasutusel pilliroost joogikõrred, mis olid tarnitud Sutu OÜ firma poolt. Tegemist on loodusliku taimega, seetõttu kõrte diameeter varieerub 6-9 mm vahel ja pikkuseks on kuni 20 cm. Kasutati ka töö autori poolt karestatud pilliroo kõrsi, et omada võrdlusmomenti immutamise meetodil. Kõrred olid karestatud P120 lihvpaberiga pikikiu suunas.

#### **3.1.2 Värvained**

Etanooli baasil immutusvedelikku ehk peitsi kasutatakse puitpindade viimistlemiseks ja lõputöös kasutati seda võrdluse eesmärgil.

Järgnevad materjalid olid kasutusel eelnevate meetodite tõttu (Tabel 3.1), mille värvimise tulemus oli olnud liiga paks ning vajasid edasist lahjendamist.

Kasutati kahte erinevat linaõlivärvi – Tikkurila Lin Pellavaõljymaali (265 6903 F130) ja Allbäck ökoloogilist linaõlivärvi (#50052). Esimene värv on traditsiooniline õlivärv (tihedusega 1,6 kg/l), mille sideaineks on linaõli ja võimalik lahjendada lakibensiiniga (Tikkurila, 2020). Allbäck'i toode on valmistatud kvaliteetsest külmpress linaõlist, raudoksiid pigmendist ja mangaani sikatiivist. Ei sisalda lahusteid ega oma keemilisi emissioone. ('Iron Primer Linseed Oil Paint, #50052', 2020).

Keraamikavärviks kasutati nerchau Porcelan Art portselanvärvi, mida peab fikseerima ahjus 160°C 35 min ja on vastupidav nõudepesumasinale. Ei sisalda lahuseid ja on võimalik lahjendada veega. (LUKAS-NERCHAU GmbH, 2017, p. 115)

Klaasivärvil on alküüdvaikude tõttu hea siledale pinnale haakuvus. Lõputöös kasutati Vitrail värvi (#433). On võimalik lahjendada lakibensiiniga. (Eva Lotta Kunstiäri, 2020)

#### **3.1.3 Lahustid**

Lakibensiin on nafta destillaat ja tal on lai kasutusvaldkond (värvides, vahades, adhesiivides ja lahustina). Antud orgaaniline lahusti on tuntud kui ärritajana aga kvaliteetse toote täielikul aurustumisel ei jää pinnale alles kahjulikke jääke. Lõputöös kasutati Skandian Grupp OÜ lakibensiini. (DMT-Nexus Wiki contributors, 2010; Public Health England, 2020)



Männitärpentini saadakse männipuidust ja on võrreldes lakibensiiniga aeglasema aurustumisega, mis on parem ühtlasema pihustustulemuse tagamisel. Sellega on võimalik lahjendada õlibaasil tooteid. Lõputöös kasutati Amello Grupp OÜ männitärpentini. (Amello Grupp OÜ, 2017)

Külmpressitud rafineeritud linaõli on naturaalne ja kasutatakse tavaliselt puidu kaitseimmutuseks. Lõputöös kasutati Skandex linaõli linaõlivärvi lahjendamiseks. (Skandian Grupp, 2020)

Immutusmeetodil ja püsivuskatsetes kasutati ka argipäevaseid lahusteid – etanool ja vesi. Immutusmeetodil tagati antud lahusega võrdlusmoment etanoolbaasil peitsiga. Kasutatud etanooli mahuosaks on 96% ning tema keemistemperatuur on 80°C (Lide & Baysinger, 2003, pp. 3–256).

### **3.1.4 Marjad ja mahlad**

Eelnevates meetodites on head tulemust näidanud mustsõstra leotus (vt Tabel 3.1). Mustsõstar sisaldab pigmenti nimega antotsüaniin (ANC). Antud ühend on marjades looduslikult leiduv ja annab mustsõstrale tumelilla värvuse. Kõige kõrgema antotsüaniini sisaldusega mari on aroonia - 1480 mg/100 g kohta. Lõputöös oli kasutusel Loodusväe mustsõstra mahl ja Marjamaa Talu OÜ sügavkülmutatud mustsõstrad ja metsmustikad. (Cortez & Mejia, 2019; Wu, Gu, Prior, & McKay, 2004)

Purustatud marjade all mõeldakse sügavkülmutatud marju, mida sulatatakse üles ja purustatakse kannmikseriga ühtlaseks massiks. Viskoossuse alandamiseks lisati juurde vett. Eesmärk on näha, kas marja koor annab rohkem värvi (antotsüaniini). Samuti kasutati ka Kadarbiku Kõogivili OÜ pastöriseeritud porgandimahl ja peedimahl. Antud kõogiviljade mahlad olid võrdluseks marjadele.

### **3.1.5 Pigmendid ja toiduvärvid**

Töös kasutati pigmente ja toiduvärve võrdluse eesmärgil, et näha esmalt täiendava värviaine lisamise mõju. Must raudoksiid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) on levinud musta värvusega sünteetiline ühend ja töös kasutatakse selle jaoks Majatohtri OÜ toodet. Ereda värvitooni puhul kasutati Majatohtri OÜ kinaver punast, mis on elavhõbeda sulfiid ( $\text{HgS}$ ) ning sobib õli- ja vesilahustega. (Majatohter OÜ, 2019a, 2019b)

Toiduvärvidena kasutati PME tooteid. Musta geelja toiduvärvi koostises on rakendatud E153, mis on taimne süsivesik ja leidub näiteks lagritsas. Euroopa Liidus on see lubatud aga Ameerika Ühendriikides on keelatud. (Rose, 2008c) Pasta kujul kontsentreeritud

sinine toiduvärv (Ocean blue) omab pigmente E133 (briljantsinine FCF) ja E124 (Ponceau 4R). Mõlemad on Euroopa Liidus kinnitatud lisandid. (Rose, 2008b, 2008a)

## 3.2 Viimistlusmeetodid

Tabel 3.1 on toodud viimistluste meetodite kokkuvõtte, mis olid enne antud lõputöö teostamist proovitud TalTech puidutehnoloogia laboris. Selle Tabel 3.1 järgi valiti edasised meetodid ja tegevused pilliroo kõrte viimistluseks antud lõputöösse.

Tabel 3.1 Eelnevad viimistlusmeetodid (Aro, 2020; Hafezefati, 2019)

Meetod	Materjal	Tulemus
Pealispinna eelnev töötlemine	Vees keetmine, 10 min	Ei muuda midagi.
	5% NaOH lahus, 5 min, 10 min ja 15 min	Visuaalselt kõrs oli kollakam ja pehme. Kõrred ka kuivasid kauem pärast antud meetodit.
	5% sidrunhape, 5 min, 10 min ja 15 min	Õrnalt parandas nakkust kõrt kahjustamata.
	15% sidrunhape, 5 min, 10 min ja 15 min	Värv jääb paremini peale.
	Raute vineerikuivati. Kuum aur – 155 °C, aur 418 g/kg	Kõrred muutusid õrnalt hapraks.
	Raute vineerikuivati. Kuum aur, 210 °C.	Kõrred olid tumedamad. Hapramad. Värv jäi paremini peale.
	646 nitrolahus, 10 min	Pole looduslik. Värv jäi paremini peale aga pärast kuivamist tuli maha. Polnud ühtlane tulemus.
	Atsetoon, 10 min	Pole looduslik. Ebaühtlane tulemus.
	Liivapaber	Karestatud kohast nakkub värv paremini.
	Mikrolaineahi, märjad kõrred, 1 min	Ei muuda midagi.
	UV kamber, 24 tundi	Ei muuda midagi.
Leotamine, 24 h	Faxe pleegitaja, 10 min	Pole looduslik. Kõrred heledamad ja haprad.
	Spinat	Ainult mustsõtar andis värvi.
	Matcha tee	
	Adzika kaste	
	Mustsõstar	
	Keedetud peet	
Kirsid		
Värvimine	PME punane toiduvärv	Eelneva töötlusega (nt. 5% NaOH) jääb paremini kõrre peale.
	Terre Exotique toiduvärv	Pulbri kujul toiduvärvid ei jää peale, isegi kui kõrrele on tehtud eeltöötlus.
	Kaseiin	Valge matt värv. Niiskusega kokku puutudes tuleb maha.
	Linaõlivärv	Liiga paks.
	Rootsivärv	Pärast kuivamist tuleb maha.
	Keraamikavärv	Liiga paks.
Klaasvärv	Liiga paks.	

### 3.2.1 Värvimine pihustusmeetodil

Õhkpihustusel surutakse värvi rõhu abil läbi püstoli, samal ajal suunates värvipiisad pinna peale. Suruõhul ja värvil on oma kanal ning reguleeritud meetodil lastakse neid kokku. (*Furniture Finishing and Coatings: from traditional manufacturing to industry 4.0*, 2019, p. 65)

Antud töös oli kasutusel HVLP (*High volume low pressure*) värvipüstol, mille düüsiks oli 2,5mm ja värvianum mahuga 500ml. Olulised asjad, mida pihustusel meeles pidada: pihustades peab liikuma ülevalt lõpuni alla ja vahekaugus peab olema umbes 10 cm.



Joonis 3.1 HVLP värvipüstol 2,5mm düüsiga

Pihustuse massi osakaaluks valiti esialgu 50/50 värvi ja lahustit. Edasised osakaalud selgusid katsete käigus. Optimaalseks kogusummaks oli 100g, et oleks kõrte katmiseks piisavas koguses vedelikku. Keraamika- ja klaasvärvi oli piiratud koguses, vastavalt sellele oli ka kohandatud nende kogusumma.

Tabel 3.2 Pihustuste kirjeldus

Viimistlus	Värv (g)	Lahusti (g)	Protsess
Keraamikavärv + vesi	20	20	Pärast ahju 160 °C, 30 min.
Klaasvärv + lakibensiin	25	25	Lasta kuivada pärast pihustust õhu keskkonnas ruumi temperatuuril 25°C, õhuniiskusega 20%.
Linaõlivärv + lakibensiin	50	50	
Linaõlivärv + männitärpentin			
Linaõlivärv + linaõli			

### 3.2.2 Immutamine

Immutamine on kasulik puidutööstuses, et puitu kaitsta seeneliste, putukate ja laevaoherite vastu, lisades puidule keemilisi puidukaitsevahendeid. Nad parendavad järgnevaid puidu omadusi – bioloogiline vastupidavus, tulekindlus, mehaanilised omadused ja värvus. (Richardson, 1993)



Joonis 3.2 Küttekehaga autoklaav

Autoklaavis immutamise põhiprotsessi etapid olid järgmised:

- Panna autoklaavi kõrred.
- Lisada kõrte peale raskus (muidu nad tõusevad pinnale).
- Valada vedelik autoklaavi.
- Lülitada sisse autoklaavi küttesüsteem.
- Kinnitada tugevalt kaas.
- Lasta rõhk sisse (värvi surumine struktuuri).
- Pärast immutamist lasta rõhk välja.
- Avada kaas.

Vaakumi tsükli kasutamisel imetakse negatiivse rõhuga üleliigne vedelik pilliroo kõrre struktuurist välja ning avatakse pilliroo poorid, kuhu immutusvedelik saab imenduda. Selleks asetati kõrred autoklaavi põhja ja pandi neile raskused ning autoklaav suleti õhukindlalt. Peale vaakumi tsükli lasti immutusvedelikul imenduda (vaakumi abil) autoklaavi ja jätkati immutustsükliga positiivse rõhu juures.

TalTech puidutehnoloogia laboris on kaks erinevat autoklaavi – vaakumi võimalusega ja küttesüsteemiga. Tabel 3.1 täheldati, et kõrgema temperatuuriga kinnitus looduslik marjapigment (antud juhul antotsüaniin) kõrrele paremini. Seetõttu oli lõputöös kasutusel küttesüsteemiga autoklaav.

Kõrte immutamisel võeti aluseks ettevõtte Barruse AS poolt antud tehnoloogia. Immutuse katse parameetreid muudeti vastavalt vajadusele.

Tabel 3.3 Ettevõtte Barrus AS immutamise tehnoloogia

Veetemperatuur	10-20 °C
Negatiivne rõhk/vaakum, 30 min	70-85 kPa
Positiivne rõhk, 2 tundi	600-600 kPa

Etanooli keemistemperatuuri arvestades (78 °C) hoiti temperatuuri vahemikus 75-80°C. Küttesüsteemi sisselülitamise tsükkel oli järgnev: iga 10 minuti järel küte sisse 2 minutiks. Temperatuur pärast kaane avamist oli 78°C.

Tabel 3.4 Immutuste kirjeldus

Väimistlus	Värv (g)	Lahusti(g)	Värvaine (g)	Protsess
Linaõlivärv + linaõli	500	387	-	Viskoossemal vedelikul on raskem minna kõrre struktuuri. Katsetatakse vaakumi ja surveimmutust. 30 min vaakum 0,7 bar ja 2 tundi immutust 6 bar.
Alkoholi baasil immutusvedelik	1000	-	-	Kestvus 2 tundi, 6 bar rõhu all, 75-80°C.
Mustsõstramahl	500	-	-	
Mustsõstra mahl + must raudoksiid	500	-	100	
Peedimahl	330	-	-	
Porgandimahl	500	-	-	
Purustatud mustsõstrad	400	200	-	
Purustatud metsmustikad	250	150	-	
Purustatud metsmustikad + PME must toiduvärv	250	150	12	
Vesi+etanool, must raudoksiid	50/50, 260 g etanool ja 240 g vesi.		150	
Vesi+etanool, kinaver				

### 3.3 Püsivuse katsed

Viimistletud kõrtele tehti katseid kuumas vees (70°C) ja etanoolis (10%, 20%, 30%, 50%). Tavapärase joogikõrre kasutusaega arvestades, kestis katse 20 minutit.

Kuuma vee temperatuuri valik seisneb selles, et tarbija joob kuuma jooki üldiselt sarnasel temperatuuril. Katse viidi läbi pliidi ja termomeetriga.

Etanoolikatses imiteeriti kõrte kasutamist alkoholsete jookide tarbimisel. Antud etanooli sisaldused andsid ülevaate viimistluse käitumisest eri kangustel jookidega. Etanooli lahjendamiseks on kasutati kraanivett.

### 3.4 Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM)

Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) eesmärgiks on antud lõputöös võrrelda erinevaid viimistlusi ja nende mõju pilliroo kõrrele. SEM-i seadmeks on Carl Zeiss AG – ULTRA 55 (vt Joonis 3.3) ja ta asub TalTechi optoelektronsete materjalide füüsika teaduslaboris. Ülesvõtete tegemisel kasutati suuruseid vahemikus 28x-2000x kiirenduspingega 20 kV.

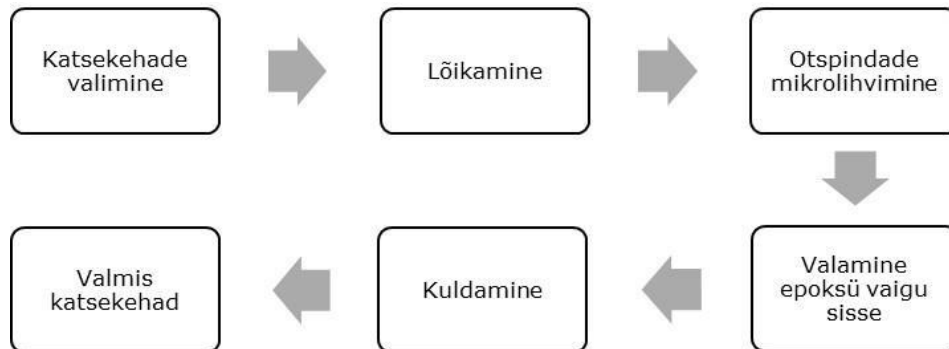
Teostati SEM analüüs seadme tüübiga FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope). Võrreldes tavalise SEM-iga annab ta kõrgema resolutsiooniga pildid oma elektromagnetilise elektronkahuri abil. Samuti on võimalik kasutada madalamat pinget (0,02 – 5 kV) ja tänu sellele on mittejuhtiva proovi kahjustamine minimaalne. (Universitat Politècnica de València, 2017)



Joonis 3.3 Carl Zeiss AG - ULTRA 55

### 3.4.1 Katsekehade ettevalmistus

SEM analüüsi jaoks valmistati ette katsekehad ja selle protsessi üldist skeemi näeb **Error! Reference source not found.** Tabel 3.5 näitab, milliseid pillirookõrsi on valitud SEM analüüsiks. Katsekehadeks valiti võimalikult erinevaid ja kõige rohkem tulemust andnud vimistlusi. Antud kõrred lõigati TalTech puidutehnoloogia laboris elektrilise plaadilõikuri (Nutool BT180N) ja pideva teemantlõikekettaga (läbimõõt 180 mm ja paksus 2,2 mm) 5 cm pikkusteks (vt Joonis 3.5).



Joonis 3.4 Katsekehade ettevalmistamise skeem

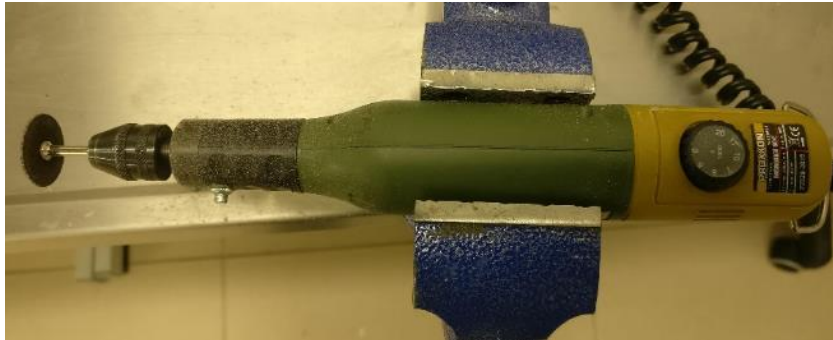
Tabel 3.5 SEM katsekehade kirjeldus

Katsekeha märgistus	Kirjeldus
0	Viimistlemata kõrs
C1	Immutus alkoholibaasil immutusvedelikuga
C2	Pihustus 50/50 keraamikavärv + vesi
C3	Immutus 50/50 etanool+ vesi, lisatud värvaine - must raudoksiid
C4	Immutus purustatud mustsõstardega
C5	Immutus mustsõstra mahlagaga, lisatud värvaine - PME sinine toiduvärv
C6	Immutus mustsõstra mahlagaga, lisatud värvaine - must raudoksiid



Joonis 3.5 5 cm SEM katsekehad

TalTechi optoelektronsete materjalide füüsika teaduslaboris lõigati katsekehad trell-freesiga, PROXXON MICROMOT 50/E (vt Joonis 3.6), 1,5 cm pikkusteks ning otspinnad lihviti mikrolihvijaga, Buehler AutoMet 250 (vt Joonis 3.7), karestusega P400.



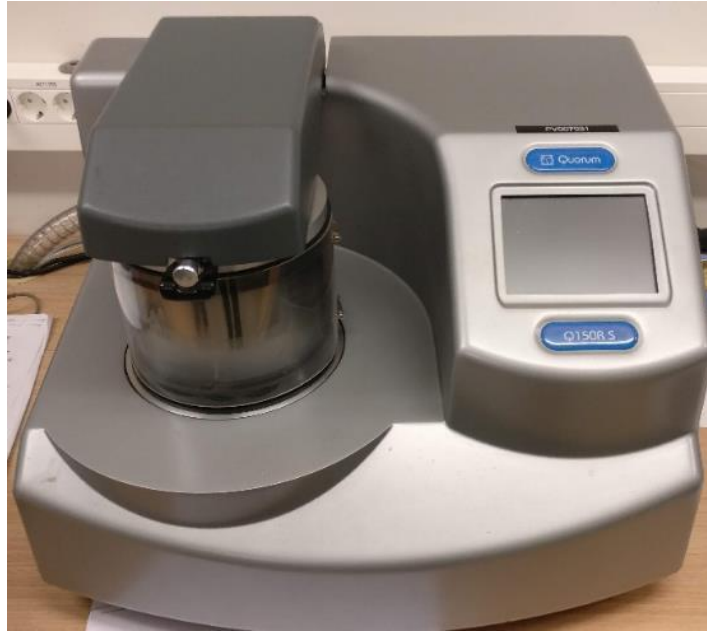
Joonis 3.6 PROXXON MICROMOT 50/E 22328-2015



Joonis 3.7 Buehler AutoMet 250

Pillirootükid valati 1,5 cm kõrgusesse vormi epoksü vaigu sisse (Buehler EpoThin 2 vaik ja kõvendi). Valitud vaik omab madalat viskoosust ja madalat kõvenemistemperatuuri (max 65°C). Kõvenemisajaks on 9 tundi toatemperatuuril. (Buehler, 2020) Vaiguga kõvendatud pilliroo katsekehad kullati pöördpumbaga kattesüsteemiga, Quorum Q150R (vt Joonis 3.8), et muuta SEM analüüsiks nad elektritjuhtivaks. Valmis katsekehasid on välja toodud Joonis 3.9.





Joonis 3.8 Quorum Q150R



Joonis 3.9 SEM-i valmis katsekehad

## 4 KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS

### 4.1 Viimistluse tulemused

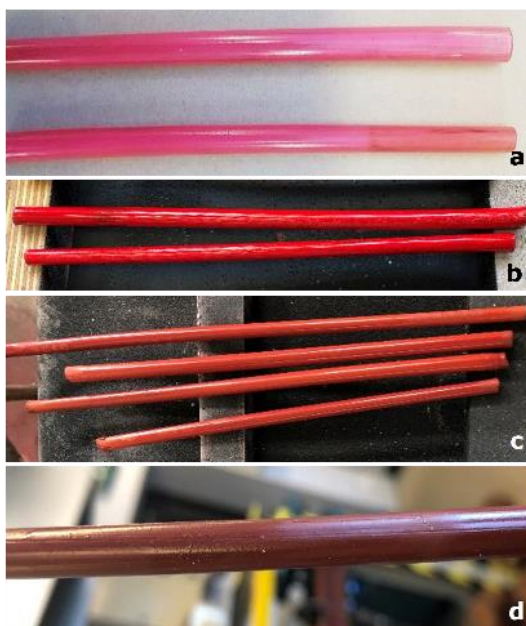
#### 4.1.1 Värvimine

Joonis 4.1 on näidatud kõige optimaalsema massi osakaaluga lahjendused. Antud lõputöös sai katsetatud meetodika väliselt erinevaid massisuhteid aga kuna need ei andnud piisavalt rahuldavaid tulemusi, siis neid siin ei käsitleta.

Keraamikavärv ja vesi massi osakaaluga 50/50 (vt Joonis 4.1 a) andis kõige loomulikuma välimuse. Kui lahjendada veega üle 50%, siis viimistlus ei jäänud enam kõrre pinnale. Ta oli ainuke viimistlus, mis vajab edasist fikseerimist ahjus.

Kõige kiiremini kuivas klaasvärv (vt Joonis 4.1 b) lakibensiini kiire aurustumise tõttu. Antud eelisel oli ka miinus – aeglasel tegutsemisel värv ei ühildunud pinnal ja tekkisid laigud.

Joonis 4.1 näitab linaõlivärvi puhul ainult lakibensiiniga lahjendusi. Lahjendati ka männitärpentiniga ja tulemus oli identne. Ainuke erinevus oli see, et männitärpentinil oli tugevam lõhn viimistlemise ajal. Linaõlivärvidest oli Tikkurila-I parem tulemus, sest Allbäck'i värv läks lahjendamisel tükki olenemata lahustist ja vajab filtreerimist (vt Joonis 4.1 d).



Joonis 4.1 Pihustuse tulemused massiosakaaludega: (a) keraamikavärv + vesi, 50/50; (b) klaasvärv + lakibensiin, 50/50; (c) Tikkurila linaõlivärv + lakibensiin, 70/30; (d) Allbäck linaõlivärv + lakibensiin, 70/30

### 4.1.2 Immutus

Joonis 4.3 on välja toodud erinevaid immutusi, mis andsid tulemust ning võrdluseks ka neid, mis olid mitterahuldavad. Osadel viimistlustel puudub joonisel karestatud kõrte olemasolu tähelepandamatu muutuse tõttu.

Visuaalses mõttes, peits (vt Joonis 4.3 a) andis kõige ühtlasema tulemuse, aga ühtlasi ka kõrte tugevus langes. Looduslikest valikutest olid kõige paremad purustatud marjade variandid (vt Joonis 4.3 e, g, h). Mustsõstra ja metsmustika marjad andsid üksteisele identse tulemuse, kuigi metsmustikatel kõrgem kogus antotsüaniini. Nendele täiendavat värvainet lisades (toiduvärv) oli muutus minimaalne (vt Joonis 4.3 g).

Katsetati ka madalamat immutustemperatuuri kui 75-80°C. Joonis 4.3 e on näha, et kõrred ei läinud tumedamaks ning ei näinud „keedetud“ välja. Edaspidistel immutustel tasub temperatuuriks valida 65-70°C.

Õrnalt toonivad immutused olid mustsõstramahl (vt Joonis 4.3 c, d, f) ja vee+etanooli lahused pigmentidega (vt Joonis 4.3 i, j). Antud tulemused pole piisavalt rahuldavad.

Üleüldiselt, viimistlustes absorbeerisid värvi kõige kergemini karestatud kõrred ja logod (vt Joonis 4.3 c, d, e, g, h ja Joonis 4.2). Karestamisega pidi lihvpaberiga korralikult pikikiudu tõmbama. Juhul kui ei karestata piisavalt hästi, siis Joonis 4.3 c, d on näha kuidas pärast immutust tulid vead välja. Kõrred olid eelnevalt läbinud ettevõtte pinna kvaliteedikontrolli, seetõttu võis näha ka tavakõrtel karestuse jälgi.

Õrnalt toonivad immutused, mis polnud rahuldavad olid mustsõstramahl (vt Joonis 4.3 c, d, f) ja vee+etanooli lahused pigmentidega (vt Joonis 4.3 i, j). Viimistlused, mis ei jäänud üldse peale olid linaõlivärvi lahjendus, porgandimahl ja peedimahl. Linaõlivärvi lahjendusele oli vaja lisada juurde 100 g männitärpentini, sest oli liiga viskoosne. Joonis 4.3 b on näha, et antud tulem siiski ei tahtnud peale jääda. Peedi- ja porgandimahl ei omanud toonivat värvipigmenti nimega antotsüaniin ja mitterahuldav tulemus andis sellele kinnituse.



Joonis 4.2 Logo pärast immutust - purustatud metsmustikad + PME must toiduvärv



Joonis 4.3 Immutuse tulemused: (a) alkoholi baasil vedelik; (b) linaõlivärv + linaõli, lisaks 100g tärpentini; (c) mustsõstra mahl; (d) mustsõstra mahl +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (e) purustatud metsmustikad, S-karestatud; (f) mustsõstramahl ja PME sinine pasta; (g) purustatud metsmustikad + PME must toiduvärv; (h) purustatud mustsõstrad, teibiga kõrred karestatud; (i) etanool+vesi, 50/50 ja kinaver; (j) etanool+vesi, 50/50 ja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## 4.2 Viimistluse püsivus

### 4.2.1 Kuuma vee katse

Tabel 4.1 on välja toodud pihustuste katsetulemused. Kõige vastupidavam oli veega lahjendatud keraamikavärv. Linaõlivärvidel tuli värv pinnalt maha kerge puudutusega ning klaasvärv toonis vett.

Tabel 4.2 on välja toodud immutuste katsetulemused. Kõige vastupidavam oli marjadega immutatud (nii purustatud kui ka mahl) eeltötluseta kõrs. Karestatud kõrtel kaitsekihi puudumise tõttu tuli värv välja. Kõige kiiremini andis negatiivset tulemust etanoolbaasil peits, mil tuli värv koheselt välja ja mineraalpigmentidega kõrred ei omanud piisavalt head sideainet, et katse käigus tuli pigment pulbri kujul välja.

Tabel 4.1 Pihustuste kuuma vee katse tulemused

Nr	Värv	Lahusti	Massi osakaal	Tulemus	OK?
1	Tikkurila linaõlivärv	Laki-bensiin	70%/30%	Värv tuli pinda puudutades maha	-
2	Allbäck linaõlivärv	Männi-tärpentin	70%/30%	Värv tuli pinda puudutades maha	-
3	Klaasvärv	Laki-bensiin	50%/50%	Paari minutiga vesi muutus roosaks	-
4	Keraamika-värv	Vesi	50%/50%	Värv muutus heledamaks aga sära püsis ja värv taastus	OK

Tabel 4.2 Immutuste kuuma vee katse tulemused

Nr	Nimetus	Kõrre tüüp	Tulemus	OK?
1	Peits	Tavaline	Värv tuli koheselt välja, kõrred tumenesid. Lõplikul kuivamisel taastus.	-
2	Peits	Karestatud		
3	Mustsõstramahl	Tavaline	Püsiv	OK
4	Mustsõstramahl	Karestatud	Katse käigus OK, pärast kuivamist kõrs helenes	-
5	Mustsõstramahl + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tavaline	Pigment tuli välja	-
6	Mustsõstramahl + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Karestatud		
7	Purustatud marjad	Tavaline	Püsiv	OK
8	Purustatud marjad	Karestatud	Pigment tuli välja	-
9	Pigmentid	Tavaline	Pigment tuli välja	-
10	Pigmentid	Karestatud		

#### 4.2.2 Etanooli katse

Tabel 4.3 on välja toodud pihustuste katsetulemused. Kõige parema tulemusega oli veega lahjendatud keraamikavärv. Linaõlivärviga otseselt polnud probleeme katse ajal aga kui niiskena puututi sellega kokku, siis tuli värvikiht maha.

Tabel 4.4 on välja toodud immutuste katsetulemused. Enamus viimistlusi läbisid katse, v.a peits. Karestatud kõrred olid tundlikumad etanoolile, et pärast kuivamist esines marja värvipigmenti, antotsüaniini, helenemine.

Tabel 4.3 Pihustuste etanooli katse tulemused

Nr	Värv	Lahusti	Massi osakaal	Tulemus	OK?
1	Tikkurila linaõlivärv	Laki-bensiin	70%/30%	Värv ei kandunud etanooli, aga pärast paberiga hõõrudes tuli maha. Matt.	-
2	Allbäck linaõlivärv	Männi-tärpentin	70%/30%	Värv tuli pinda puudutades maha	-

3	Klaasvärv	Laki-bensiin	50%/50%	Paari minutiga etanool muutus roosaks	-
4	Keraamika-värv	Vesi	50%/50%	Värv muutus ja hiljem taastus.	OK

Tabel 4.4 Immutuste etanooli katse tulemused

Nr	Nimetus	Kõrre tüüp	Tulemus	OK?
1	Peits	Tavaline	Värv tuli koheselt välja	-
2	Peits	Karestatud		
3	Mustsõstramahl	Tavaline	Püsiv	OK
4	Mustsõstramahl	Karestatud		OK
5	Mustsõstramahl + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tavaline	Kuni 30% püsiv	OK (?)
6	Mustsõstramahl + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Karestatud	Püsiv	OK
7	Purustatud marjad	Tavaline	Püsiv	OK
8	Purustatud marjad	Karestatud	Kõrs helenes pärast kuivamist	-
9	Pigmentid	Tavaline	Püsiv	OK
10	Pigmentid	Karestatud	Püsiv	OK

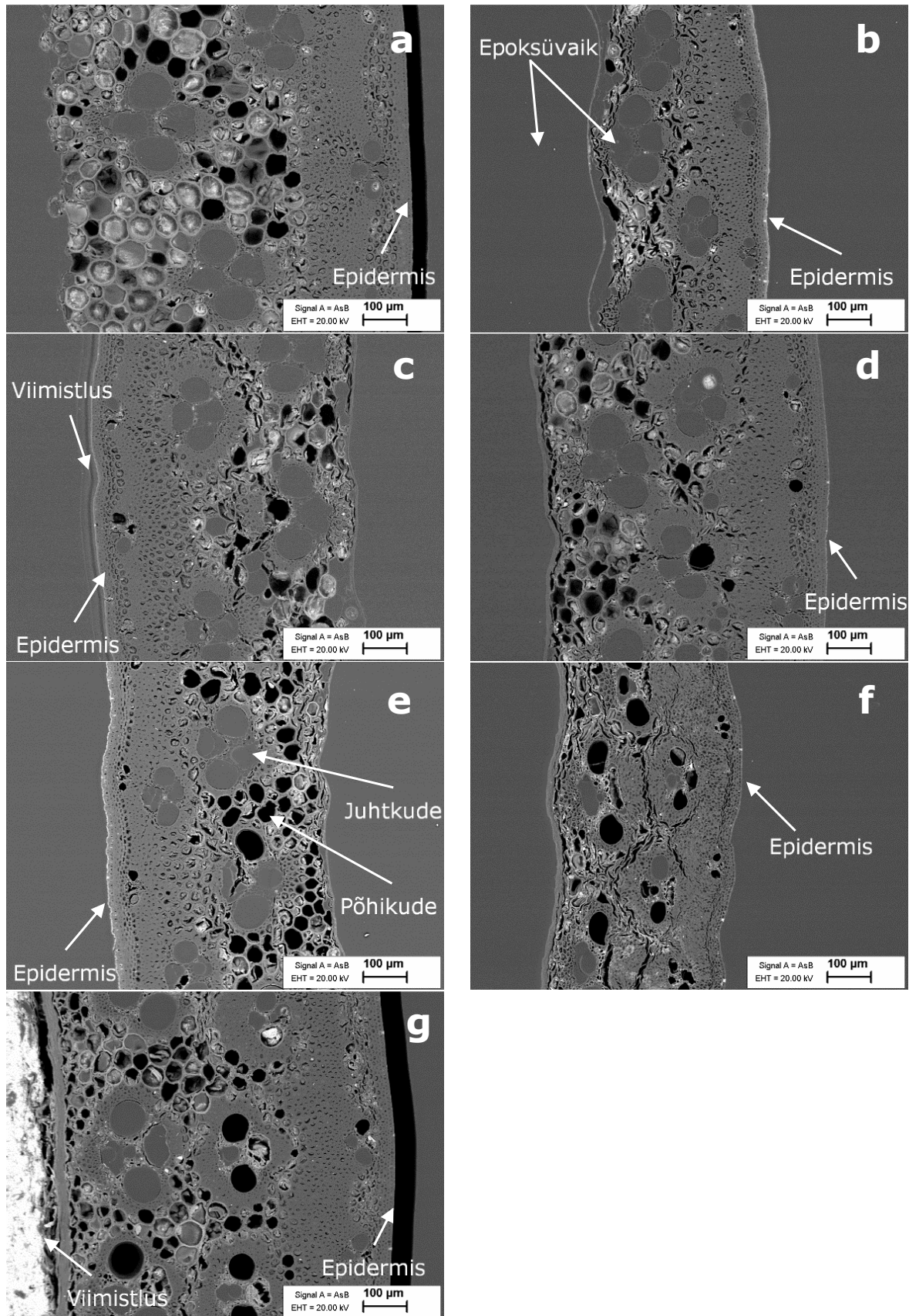
### 4.3 SEM ülevõtted

Joonis 4.4 on näidatud pilliroo ülevõtted ristlõikes, suurendusega 300x. Antud suurendus oli optimaalseim välimuse analüüsiks. Üldiselt pilliroo tüves märgati, et pillirool oli tihe väliskiht, epidermis, mis oli koos subepidermisega antud kõrtel umbes 200 µm. Sellele järgnevad põhikoed (*Parenchyma*) ning süstemaatilise asetusega juhtkoed (*Vascular tissues*). Põhikudedes sees märgati tärklise terasid. (Henriques & Webb, 1989; Meyer et al., 2010)

Antud ülevõtetel oli näha, et juhtkoed olid kaetud üldjuhul epoksüvaiguga ja ei andnud ülevaadet viimistluste efektiivusele. Küll aga oli näha, et juhtkude oli vastupidavam kui põhikude. Etanoolibaasil immutusvedelik (vt Joonis 4.4 b) reageeris antud põhikudedega, surudes nad kokku ja pilliroo välimine kiht (epidermis ja subepidermis) oli kaks korda õhem. Sarnast tulemust näitas ka immutus mustsõstramahla ja PME sinise toiduvärviga (vt Joonis 4.4 f). Arvatavasti tegemist oli defektsema pillirootüve osaga, sest tal puudus eeltötlus ning teised sarnased viimistlused ei andnud sellist tulemust.

Ainuke pihustusmeetodil tehtud viimistlus, veega lahjendatud keraamikavärv (vt Joonis 4.4 c), näitas, et värv jäi kõvendatud kujul ainult kõrre pinnale.

Raudoksiidi ja mustsõstramahla immutuses (vt Joonis 4.4 g) nähti sisepinnal viimistluse jääki, mis oli tulenenud kasina puhastuse tõttu. Samuti oli vähesel määral näha kudedes sarnase värvitooniga kübekesi.



Joonis 4.4 FEG-SEM ülevõtted ristlõikes, 300x: (a) Viimistlemata; (b) Immutus peitsiga; (c) Pihustus - 50/50 keraamikavärv + vesi; (d) Immutus - 50/50 etanool + vesi, must raudoksiid; (e) Immutus - purustatud mustsõstrad; (f) Immutus - mustsõstramahl, PME sinine toiduvärv; (g) Immutus - mustsõstramahl, must raudoksiid.

## 4.4 Hinnaprognosis

Tabel 4.5 ja Tabel 4.6 arvestati parimate tulemuste hindu. Nendeks olid erinevad marjade immutused ja keraamikavärviga pihustus. Hinna poolest on kõige odavam kõrrehind purustatud mustsõstardel. Võrreldes metsmustikatega, mustsõstar on lihtsamini kättesaadav ja seetõttu on ta ka odavam materjal. Marjade tulemus oli sarnane kuigi teoreetiliselt metsmustikatel peab olema rohkem antotsüaniini.

Tabel 4.5 Kasutatud viimistlusmaterjalide hinnad

Toode	Hind (€)	Kogus (g)	1 g võrdub (€)
Mustsõstramahl, Loodusvägi	5,00	500	0,010
Metsmustikamahl, Loodusvägi	6,50	500	0,013
Metsmustikad, Marjamaa talu	5,99	400	0,015
Mustsõstrad, Marjamaa talu	2,39	400	0,006
Keraamikavärv, nerchau	1,58	20	0,079

Tabel 4.6 Viimistluste hinnaprognosis

	Värv (g)	Lahusti (g)	Summa (g)	Kõrte kogus	Ühe kõrre hind (€)	
Immutus mustsõstramahlaga	500		500	8	0,63	Meie autoklaav mahutab 16 pooleks lõigatud kõrt. Pole arvestatud vee ega elektri hinda.
Immutus mustikamahlaga	500		500	8	0,81	
Immutus metsmustika marjadega + vesi	400	200	600	8	0,75	
Immutus mustsõstra marjadega + vesi	400	200	600	8	0,30	
Keraamikavärv + vesi 50/50	19	19	38	3	0,53	Pole arvestatud vee ega elektri hinda
Keraamikavärv + vesi 60/40	19	13	32	2,5	0,63	



## KOKKUVÕTE

Antud lõputöö eesmärgiks on saavutada pilliroost joogikõrrele looduslikku viimistlust pihustusmeetodi ja immutamisega ning katsetada viimistluste püsivust soojas vees ja etanoolis. Eesmärk sai saavutatud ja tulemused olid järgmised:

Värvimisel pihustusmeetodiga, keraamikavärvi ja vee lahus andis kõige vastupidavama tulemuse. Pilliroo pind sai kaetud ning värvus püsis pinna peal. Selle valiku puuduseks on, et ei ole loodussõbralik. Immutamistest kõige efektiivsem meetod oli purustatud marjade meetod. Ta oli kõige looduslikum variant ja vastas kõige rohkem viimistluse nõuetele. Hinnaprognoozi tehes tuli välja, et immutamise meetodil on kõige odavam variant purustatud mustsõstrad ja pihustusel on ainukeseks optimaalseks valikuks keraamikavärv.

Eelnevalt karestatud kõrred andsid immutamisel paremaid tulemusi aga sellega tulid omad probleemid - tegi kõrre endi hapramaks ja värvipigment väljus lihtsamalt. Seetõttu pole kasulik kõrsi karestada ja tasub hoida kõrre kaitsekihti. Tavaliste kõrte immutamine aga ei andnud nii kontrastseid tulemusi. Teiseks tagasilöögiks oli püsivuskatsetes mineraalsete pigmentide väljumine pulbri näol, tulevikus tuleb neile leida looduslik sideaine.

FEG-SEM ülesvõtted näitasid pillirookõrte ristlõike struktuuri erinevate viimistlustega. Pilliroog omab tihedat väliskihti – epidermist ja samuti leidub struktuurist põhikudet ja juhtkudet. Põhikoes nähti tärklise terasid ja erinevate viimistluste käigus jäid need ka puutumatuks. Üleüldiselt ükski viimistlus otseselt ei muutnud struktuuri v.a peits, mis nõrgendas koe seinu ja muutis kõrre hapraks.

Arvestades antud asjaolusid, saab järeldada, et kõige optimaalsem viimistlus on immutus purustatud mustsõstardega – sel on odavam tükihind ja kõige suurem vastavus nõuetele. Välistades karestatud kõrte kasutuse, jääb antud viimistlus kõrrele õrna toonina. Ettevõtte jaoks ei pruugi see variant olla piisavalt kasumlik. Lisaks pole ettevõttel tõhus viia läbi pinna kvaliteedikontroll enne viimistlust, kuna vastasel juhul jäävad karestamise jäljed pinnal märgatavaks. Edaspidistel uurimustel tasuks ka proovida immutusmeetodi tehnoloogia muutmist – kestvus, vaakumimmutuse etapi lisamine enne positiivse rõhuga immutamist, temperatuuri alandamine.

## SUMMARY

This thesis aims to achieve a natural finish to the reed drinking straw by spraying method and impregnation, also to test the colorfastness in warm water and ethanol. The purpose of the work was fulfilled, and the results were as follows:

By spraying, ceramics paint and water solution gave the most durable result. Reed's surface got evenly colored and the color endured after testing. The disadvantage of this option is that it is not environmentally friendly. From the impregnation, the most effective method was the crushed berries option. It was the most natural option and met the finishing requirements the most. When making the price prediction, it turned out that the cheapest method of impregnation is crushed blackcurrants, and the only optimal choice for spraying is ceramic paint.

Roughened straws gave better impregnation results. However, it made the straw more fragile and the color came out easily. Therefore, it is not beneficial to roughen the straw, and keeping the protective layer is recommended. Also, regular straws had insufficient results by only tinting the straw. The second setback was the release of mineral pigments in liquids as powder form. In the future, a natural binder must be found for them.

FEG-SEM analysis showed the cross-sectional structure of reed straw with different finishes. The reed has a dense outer layer - the epidermis and there are also parenchyma and vascular bundles in the structure. Starch grains were seen in the parenchyma and endured various finishes. In general, no finish changed the structure except for the stain, which weakened the tissue walls and made the straw brittle.

Given these circumstances, the most optimal finish for the final product is the impregnation with crushed blackcurrants - it has the cheapest unit price and meeting most of the requirements. By excluding the usage of roughened straws, it is going to tone the straw slightly. The option given may not be profitable enough for the company. Moreover, it is not efficient for the company to carry out quality control of the surface before the impregnation, otherwise, traces of roughening will be noticeable on the surface. In future research, it is recommended to try to change the technology of the impregnation - duration, additional vacuum impregnation, lowering the temperature.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- Amello Grupp OÜ. (2017). Männitärpentin. Retrieved 22 May 2020, from <http://amello.ee/tooted/mannitarpentin/>
- Aro, M. (2020). *Development of the reed drinking straws with different natural finishing materials*. Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn.
- Azeez, M. A., & Orege, J. I. (2018). Bamboo, Its Chemical Modification and Products. *Bamboo - Current and Future Prospects*. InTech. Retrieved from <https://doi.org/10.5772/intechopen.76359>
- Bamboo drinking straw. (2019). Retrieved 22 May 2020, from <https://www.amazon.com/All-Natural-Bamboo-Drinking-Straws/dp/B01JHV079Q>
- Buehler. (2020). Buehler product catalog. 22.05.2020. Retrieved from <https://www.buehler.com/assets/3DISSUE/US/2020ProductCatalogue/index.html>
- Carrillo-López, A. (2019). Morphology and Anatomy. *Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables*, 113–130. Retrieved 27 April 2020 from <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813278-4.00006-3>
- Cortez, R. E., & Mejia, E. G. De. (2019). Blackcurrants ( *Ribes nigrum* ): A Review on Chemistry , Processing , and Health Benefits, 84, 2387–2401. Retrieved from <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14781>
- Cress, M. (2016). Eco-Cycle. Retrieved 27 April 2020, from <http://www.ecocycle.org/bestrawfree>
- DMT-Nexus Wiki contributors. (2010). Naphtha. Retrieved 22 May 2020, from <https://wiki.dmt-nexus.me/Naphtha>
- Drinking reed straws. (2019). Retrieved 22 May 2020, from <https://ipsp-chn.en.made-in-china.com/product/vSzmEsXVXcYu/China-Eco-Friendly-Biodegradable-Disposable-Drinking-Reed-Straws.html>
- European Parliament. (2018). Plastic Oceans: MEPs back EU ban on throwaway plastics by 2021. European Parliament. Retrieved from <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20181018IPR16524/plastic-oceans-meps-back-eu-ban-on-throwaway-plastics-by-2021>

- Eva Lotta Kunstiäri. (2020). Vitrail 433 Erepunane klaasivärv. Retrieved 22 May 2020, from <http://www.kunstitarbed.ee/e-pood/toode/4141/Vitrail+433+Erepunane+klaasivärv+50ml+#>
- Friedman, J. B. (1937). Drinking tube. United States. Retrieved from <https://patentimages.storage.googleapis.com/01/04/f2/13db9a8c162c5b/US2094268.pdf>
- Furniture Finishing and Coatings: from traditional manufacturing to industry 4.0.* (2019). (Volume 1). Retrieved from Spain:
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. Retrieved from <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Hafezefati, S. (2019). *Sutu OÜ projekti aruanne.*
- Henriques, F. S., & Webb, M. E. (1989). Comparative study of two grasses from different habitats by scanning electron microscopy. *CYTOLOGIA*, 54(2), 299–305. Retrieved from <https://doi.org/10.1508/cytologia.54.299>
- Iron Primer Linseed Oil Paint, #50052. (2020). Retrieved 22 May 2020, from [https://www.solventfreepaint.com/paint/iron\\_primer\\_linseed.htm](https://www.solventfreepaint.com/paint/iron_primer_linseed.htm)
- Katz, Solomon & Voigt, M. (1986). Bread and Beer, the Early Use of Cereals. *Expedition*. Retrieved from <https://www.penn.museum/documents/publications/expedition/PDFs/28-2/Bread.pdf>
- Keskkonnaamet. (2016). Matsalu rahvuspark. Retrieved from [https://www.keskkonnaamet.ee/sites/default/public/Matsalu\\_EE.pdf](https://www.keskkonnaamet.ee/sites/default/public/Matsalu_EE.pdf)
- Kikas, J. (2004). Bambus. Retrieved 27 April 2020, from <https://www.materjalimaailm.ee/bambus/>
- Köbbing, J. F., Thevs, N., & Zerbe, S. (2013). The utilisation of Reed (*Phragmites australis*) – a review, (April 2014).
- Lide, D. R., & Baysinger, G. (2003). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (85th ed.). Retrieved from <http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/handbook.pdf>

- LUKAS-NERCHAU GmbH. (2017). LUKAS-NERCHAU GmbH product catalogue. Retrieved from [http://www.lukas.eu/fileadmin/user\\_upload/catalog/Lukas\\_Nerchau\\_Bob\\_Ross\\_Product\\_Catalog\\_2017\\_English.pdf](http://www.lukas.eu/fileadmin/user_upload/catalog/Lukas_Nerchau_Bob_Ross_Product_Catalog_2017_English.pdf)
- Majatohter OÜ. (2019a). Kinaver punane. Retrieved 22 May 2020, from <https://majatohter.ee/tooted/puisteained/pigmendid/kinaver-punane/>
- Majatohter OÜ. (2019b). Raudoksiid must. Retrieved 22 May 2020, from <https://majatohter.ee/tooted/puisteained/pigmendid/raudoksiid-must/>
- Meyer, I., Adlassnig, W., Vrbecky, L., Sassmann, S., Steinacher, R., Puschenreiter, M., & Lichtscheidl, I. K. (2010). *Phragmites australis* as a Pioneer on Mine Waste Substrate, (2), 43. Retrieved from [https://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user\\_upload/p\\_biorem/education/research/publications/Conference\\_contributions/Meyer\\_Phragmites-australis-pioneer.pdf](https://biorem.univie.ac.at/fileadmin/user_upload/p_biorem/education/research/publications/Conference_contributions/Meyer_Phragmites-australis-pioneer.pdf)
- Miljan, J., & Kask, Ü. (2013). *Pilliroog ja selle kasutamise võimalused*. Tartu: Salibar OÜ. Retrieved from [https://www.eby.ee/raamat/Pilliroo\\_kasutamine.pdf](https://www.eby.ee/raamat/Pilliroo_kasutamine.pdf)
- Mn, O., Mm, M., & Ia, A. (2018). Mycodegradation of reed straw , *Phragmites australis*, (April). Retrieved from <https://doi.org/10.5943/cream/8/2/12>
- Pasha, I., Saeed, F., Waqas, K., Anjum, F. M., & Arshad, M. U. (2013). Nutraceutical and Functional Scenario of Wheat Straw. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(3), 287–295. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.528080>
- Phragmites australis*. (2007). *Invasive Plant Atlas of New England*, 1–8. Retrieved from <https://www.invasive.org/weedcd/pdfs/ipane/Phragmitesaustralis.pdf>
- Public Health England. (2020). White spirit: general information. Retrieved 22 May 2020, from <https://www.gov.uk/government/publications/white-spirit-properties-and-incident-management/white-spirit-general-information>
- Richardson, B. A. (1993). *Wood Preservation* (2nd ed.). Routledge.
- Rose, I. (2008a). E124. Retrieved 4 October 2019, from <https://www.ivyroses.com/Define/E124>
- Rose, I. (2008b). E133. Retrieved 4 October 2019, from <https://www.ivyroses.com/Define/E133>

- Rose, I. (2008c). E153. Retrieved 4 October 2019, from <https://www.ivyroses.com/Define/E153>
- Skandian Grupp. (2020). Külmpressitud linaõli. Retrieved 22 May 2020, from <http://www.skandian.eu/kulmpressitud-linaoli-4/>
- Stone, M. C., Washington, O. F., & Columbia, D. O. F. (1888). US375962A. United States.
- Thompson, D. (2011, November). The Amazing History and the Strange Invention of the Bendy Straw. Retrieved from <https://www.theatlantic.com/business/archive/2011/11/the-amazing-history-and-the-strange-invention-of-the-bendy-straw/248923/>
- Tikkurila. (2020). Lin pellavaõljy maali. Retrieved from [https://tikkurila.com/sites/default/files/lin-pellavaoljy maali-en-pds-tikkurila\\_1.pdf](https://tikkurila.com/sites/default/files/lin-pellavaoljy maali-en-pds-tikkurila_1.pdf)
- Universitat Politècnica de València. (2017). Field Emission Scanning Electron Microscopy. Retrieved 29 May 2020, from <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normali.html>
- Wang, L. (2010). Evaluation of Properties of Natural Bamboo Fiber for Application in Summer Textiles. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 3(2), 94–99. Retrieved from <https://doi.org/10.3993/jfbi09201006>
- Wheat drinking straws. (2019). Retrieved 27 April 2020, from [https://www.alibaba.com/product-detail/eco-friendly-Wheat-drinking-straws\\_60785295552.html](https://www.alibaba.com/product-detail/eco-friendly-Wheat-drinking-straws_60785295552.html)
- Wood, M. (2018). Common Reed (*Phragmites australis*). Retrieved from <http://cnps-yerbabuena.org/common-reed-phragmites-australis/>
- Wu, X., Gu, L., Prior, R. L., & McKay, S. (2004). Characterization of Anthocyanins and Proanthocyanidins in Some Cultivars of Ribes, Aronia, and Sambucus and Their Antioxidant Capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7846–7856. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/jf0486850>