

Prirodna bojila za tekstil - doprinos kreativnosti i održivosti

Prof. dr. sc. **Ana Sutlović**
Prof. dr. sc. **Martinia Ira Glogar**
Silvia Bešlić, mag. ing. techn. text.
Iva Brlek, mag. ing. techn. text.
Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet
Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb, Hrvatska
e-mail: ana.sutlovic@ttf.unizg.hr
Prispjelo 20.11.2019.

UDK 677.016.4
Izvorni znanstveni rad

*U radu je provedeno bojadisanje vunene, svilene, poliamidne i pamučne tkanine prirodnim biljnim bojilima dobivenim iz biootpada. Kao izvor bojila korištene su sljedeće sirovine: kora ploda nara, ljuske crvenog luka te zelene orahove ljuske i mlado orahovo lišće. Predobrada materijala provedena je metalnim solima (močilima): kalijev aluminijev sulfat dodekahidrat, bakrov(II) sulfat pentahidrat i željezov(II) sulfat heptahidrat. Provedeno je istraživanje ekološki i ekonomski prihvatljivog postupka bojadisanja s ciljem postizanja optimalne kvalitete obojenja. Dobivenim uzorcima objektivno je vrednovana boja prema CIEL*a*b* sustavu te su određene razlike u boji ovisno o postupku močenja te određene postojanosti obojenja na pranje. U radu su prikazane mogućnosti postizanja tonova obojenja na ispitivanim vrstama tkanina i uz primjenu prirodnih bojila dobivenih iz biootpada, koje bi mogle postići komercijalni razvoj.*

Ključne riječi: prirodna bojila, biootpad (kora nara, zelene ljuske oraha, ljuske crvenog luka), bojadisanje, močila, koloristički parametri

1. Uvod

Već od samih početaka ljudske vrste, čovjek je postizao obojene efekte na tekstilu prirodnim bojilima dobivenih iz mineralnih, biljnih i životinjskih izvora. Prirodna bojila su dugi niz godina bila jedina vrsta bojila i ljudi su njihovu primjenu usavršavali te prenosili na mlađe naraštaje. Proizvodnjom i primjenom sintetskih bojila, prirodna bojila se postupno izbacuju iz upotrebe te danas gotovo nemaju nikakav komercijalni značaj u tekstilnoj industriji. Razvoj proizvodnih procesa i činjenica da su gotovo sva današnja bojila proizvedena od sintetskih komponenti, znatno sma-

njuju troškove pri čemu je znatno opterećenje okoliša. Međutim, sve veća ekološka osviještenost mijenja stanje na tržištu te se ponovno javlja interes za prirodnim sirovinama, ekoproizvodima, pa tako i za prirodnim bojilima. Porast interesa za primjenu prirodnih bojila temelji se na sustavu zaštite nacionalne baštine i njihovim višefunkcijskim svojstvima. Važno je naglasiti da se tonovima prirodnih bojila postiže izuzetan sklad koji svojim harmonijskim djelovanjem oplemenjuje tekstilne materijale i daje im novu dimenziju, toplinu i kvalitetu. Paleta tonova koja se dobiva prirodnim bojilima, stvara u čovjekovom doživljaju izuzetnu harmoniju upravo

zbog svoje usklađenosti s prirodom. Osim toga, prirodna bojila imaju višefunkcijska svojstva tj. osim obojenja, tekstil ima poboljšana svojstva zaštite od ultraljubičastog zračenja (povećana UPF vrijednost), inhibiraju rast patogenih bakterija i dr. [1-4]. Bez obzira na ljepotu tonova, pozitivan učinak za okoliš i zdravlje, prirodna tekstilna bojila se, još uvijek „bore“ za svoje mjesto u području izrade hobi proizvoda, suvenira, proizvoda koji predstavljaju baštinu i sl. [5-7]. Revitalizacija, osobito prirodnih biljnih bojila, vidljiva je u području dizajna tekstila i mode osobito za ekskluzivne i unikatne proizvode. U



Sl.1 Modna kolekcija dizajnerice Dane Liu [8]

ovim područjima sve više se govori o održivom dizajnu tekstila koji se temelji na primjeni prirodnih bojila. Uspješan primjer iz prakse je Dana Liu „eko-dizajnerica ili dizajnerica održive mode“ (sl.1) koja vjeruje da okolišna i društvena odgovornost trebaju biti od ključne važnosti za modni dizajn. Liu prihvaća izazove koje predstavlja održivost korištenjem ekološki prihvatljivih tkanina i prirodnih bojila ekstrahiranih iz ljuski luka, orahovih ljuski i bobica bazge. Liu također, koristi tradicionalnu shibori tehniku i vezenje u realizaciji svojih jedinstvenih, sofisticiranih i elegantnih kreacija [8].

Također, sve više hrvatskih dizajnera usmjerava svoj umjetničko-istraživački rad primjeni prirodnih bojila. U realizaciji ideje se ističe, Ivana Biočina, mag. ing. techn. text. (sl.2) koja je, s ciljem proizvodnje, edukacije i širenja zamisli održive mode, osnovala Institut održive mode u Koprivnici [9].

Suvremeni pogled na prirodna biljna bojila temelji se na primjeni otpadnih ili lako obnovljivih biljnih izvora za ekstrakciju bojila, korištenje bio-močila tj. optimiranje svih parametara ekstrakcije bojila, pripreme tekstilnog materijala i bojadisanja tekstila sa svrhom dobivanja proizvoda zahtijevanih svojstava uz brigu o kvaliteti tekstila, zdravlju ljudi i okoliša. Naime, korištenje prirodnih bojila bez brige o biljnim staništima, svijesti o mogućoj štetnosti metalnih soli koje se koriste kao močila i sl., ne osigurava „eko“ premisu i jasno nameće nužnost suradnje znanstvenog i umjetničkog istraživačkog rada [10-14].

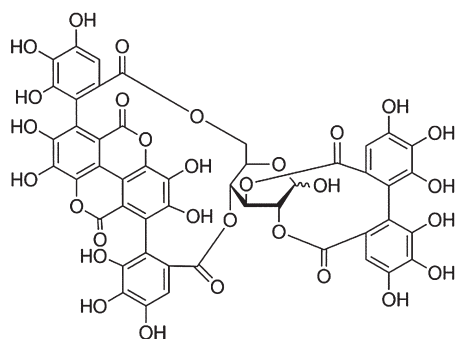
S ekonomskog gledišta primjene prirodnih bojila, ova industrija se uklapa u svjetski gospodarski trend prelaska linearnog gospodarenja na kružno gospodarstvo, pri čemu je kružno bio gospodarstvo globalni cilj. Korištenje biootpada za dobivanje prirodnih bojila u skladu je s jednim od bitnih

postulata kružnog gospodarstva, a to je minimiziranje otpada. Biootpad kao izvor za dobivanje prirodnih bojila može se podijeliti u tri skupine: primarni proizvodi agrokultura, otpad i nusproizvodi u poljoprivredi i šumarstvu te otpad prehrambene industrije [11-16].

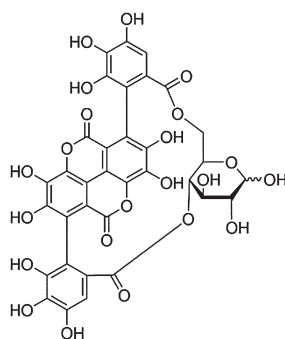
Korištenje industrijskog biootpada, rješava neke od temeljnih problema za eventualnu komercijalnu primjenu prirodnih biljnih bojila: potrebu za biljnim izvorima, dostupnost sirovina, standardizaciju receptura za bojadisanje, ekološku i ekonomsku održivost tj. realizaciju ideje nulte emisije stakleničkih plinova, odnosno nulte stope otpuštanja opasnih kemikalija. Ideja nulte emisije, temelji se na ideji da svaki biološki otpad može biti sirovina za neki drugu proizvodnju tj. da neka industrija uvijek može konzumirati otpad druge industrije. S idejom nulte emisije se najdalje stiglo u industriji proizvodnje biogoriva. Međutim, sve više se provode istraživanja korištenja industrijskog biootpada u području tekstilne industrije npr. za proizvodnju vlakana iz ljuski crvenog luka, brnistre za proizvodnju biokompozita i dr. [17-19]. Za dobivanje prirodnih biljnih bojila mogu se koristiti jeftini nusproizvodi iz poljoprivrede i šumarstva, primjerice kora drveta iz drvne industrije, otpad industrijske proizvodnje hrane i pića kao što su prešane bobice, destilacijski talog i drugi zaostali nusproizvodi. Izvor prirodnog bojila mogu biti i na primjer otpadne vode iz mlinova za masline,



Sl.2 Kreacije bojadisane prirodnim bojilima dizajnerice Ivane Biočine [9]



punikagalin



punikalin

Sl.3 Kemijske strukture taninskih derivata u kori nara – nositelji žutih obojenja [21-23]

koje su nusproizvod ekstrakcije maslinovog ulja, a uzrokuju ozbiljne brige za okoliš u mediteranskim zemljama. Intenzivno korištenje industrijskog otpada kao obnovljivih sirovina za proizvodnju prirodnih bojila bi povećalo ekonomično korištenje otpadnog materijala, pridonijelo očuvanju okoliša i smanjilo upotrebu fosilnih goriva. Osim toga, važno je naglasiti da, se provode intenzivna znanstvena istraživanja sa svrhom smanjenja korištenja kemikalija kod postupka ekstrakcije prirodnih bojila te znanstvenici predlažu korištenje isključivo vode kao otapala u iskorištavanju prirodnih boja iz različitih izvora uz eventualno korištenje ultrazvuka, mikrovalova i sl. [1, 3, 11-17].

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost iskorištavanja lako dostupnih prirodnih izvora (biootpad iz prehrambenih izvora ili održavanja i orezivanja drveća): kore ploda nara, ljuski crvenog luka te zelenih orahovih ljuski i mladog orahovog lišća za bojadisanje vunene, svilene, poliamidne i pamučne tkanine tj. utvrditi raspon tonova koji se može postići njihovom primjenom uz primjenu močila: kalijevog aluminijevog sulfata dodekahidrata, bakrovog(II) sulfata pentahidrata i željezovog(II) sulfata heptahidrata u predobradi.

2. Primjeri izvora prirodnih biljnih bojila

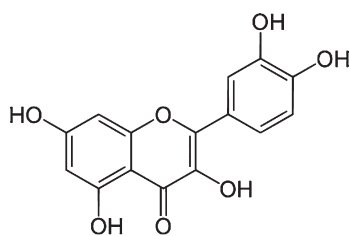
2.1. Kora nara

Kora nara (nar, *Punica granatum L.*), sadrži 28 % tanina. Hidrolizat kore

nara mogu biti galna kiselina i elaginska kiselina te flavogalol. Tanini su punikalagin (2,3-(S)-heksahidroksidifenoil-4,6-(S,S)-galagil-D-glukoza; α -punikalagin; β -punikalagin) i punikalin (4,6-(S,S)-galagil-D-glukoza) koji su odgovorni za dobivanje žutih obojenja (sl.3) [21-23].

2.2. Ljuske crvenog luka

Ljuske crvenog luka (crveni luk, *Allium cepa L.*) bogate su flavonoidima, a najzastupljeniji je kvercetin (sl.4), zatim kvercetin glukozid i kemfoerol. S obzirom na kemijsku strukturu flavonoidi su najčešća biljna bojila žutog tona [18-20].

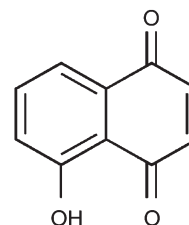


Sl.4 Kemijska struktura kvercetina (2-(3,4-dihidroksifenil)-3,5,7-trihidroksi-4H-hromen-4-on [21-23]

2.3. Zelene orahove ljuske i mlado orahovo lišće

Zelene orahove ljuske i mlado orahovo lišće (orah, *Juglans regia L.*), sadrže juglon i druge kromofore kao što su tanini te razni flavonski spojevi. Juglon je kemijski prilično nestabilan i ima tendenciju polimerizacije, pri čemu nastaju spojevi nositelji tamnih, smeđih tonova. Juglon (sl.5) se može ekstrahirati iz mladog lišća,

gdje je prisutan kao 5-hidroksi-naftohidrokinon-4- β -D-glikozid i iz zelenih ljuski oraha koje sadrže hidrojuglonglukozid, hidrojuglon, juglon i tanin [21-23].

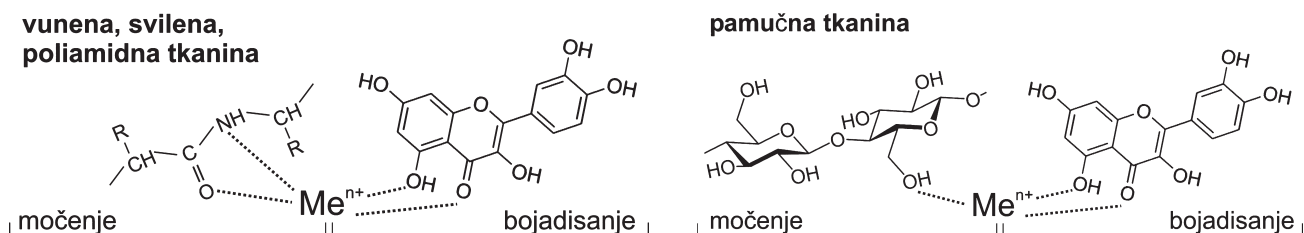


Sl.5 Kemijska struktura juglona (5-hidroksi-1.4-naftalendion) [21-23]

3. Bojadisanje prirodnim biljnim bojilima

Prirodna biljna bojila koja su se tradicionalno koristila na području Hrvatske uglavnom pripadaju u skupinu kiselo-močilskih bojila. Zbog toga u kiselom mediju dolazi do ionizacije na imidnim, karbonilnim i hidroksilnim skupinama te u ovisnosti o sirovinskom sastavu tekstilnog materijala, izboru močila (metalnih soli) i kemijskoj strukturi prirodnog bojila nastaju metalni kompleksi različitih obojenja. Dobivena obojenja i njihova svojstva rezultat su stvaranja liganda: vlakno-metalni ion-prirodno bojilo (sl.6) [3, 24, 25].

Tonovi obojenja dobiveni bojadisanjem prirodnim bojilima svrstavaju se u skupinu tercijara što znači da su njihovi odnosi izuzetno harmonični i prirodni, odnosno nema naglašenih kontrasta. Za njih je karakteristično veliko odstupanje između stvarnog doživljaja i objektivnih mjerenja. Tonovi boje u skupini tercijara pripadaju tzv. rubnom kromatsko-akromatskom području. Za razliku od kromatskog područja u kojem ljudsko oko uočava dominantan ton, u kromatsko-akromatskom području ljudsko oko je tromo i ograničava se sposobnost uočavanja pravog dominantnog tona. Kroz kulturološki i jezični razvoj mnogim nijansama i bojama iz tog specifičnog kromatsko-akromatskog područja dano je posebno nazivlje. Tako se za boje iz



Sl.6 Shematski prikaz stvaranja liganda: vlakno – metalni ion – prirodno bojilo [3, 24, 25]

tog područja često koriste nazive kao što su: bež, oker, krem, smeđa, sivo-zelena, maslinasto-zelena, kaki, bordo itd. Postoji niz različitih naziva koji proizlaze iz vizualne percepcije. Iako ljudi, radi lakšeg sporazumijevanja i predodžbe nekim bojama, daju takve nazive, oni nemaju stvarnu vezu s dominantnim tonom boje.

4. Eksperimentalni dio

4.1. Tekstilni materijali

Istraživanje mogućnosti obojenja prirodnim biljnim bojilima je provedeno na vunenoj, svilenoj, poliamidnoj i pamučnoj tkanini karakteristika navedenih u tab.1.

4.2. Ekstrakcija bojila

Za ekstrakciju bojila korišteni su: kora nara, ljuske crvenog luka, zelene orahove ljuske i mlado orahovo lišće

(sl.7). Ekstrakcija bojila provedena je u mekoj vodi uz omjer kupelji 1:40 (obzirom na masu biljke), na 100 °C, u vremenu od 60 minuta. Nakon toga kupelj je ohlađena i odstajala 12 sati, te je provedeno dekantiranje tako dobivenog ekstrakta.

Spektrofotometrijska analiza biljnih ekstrakata provedena je na apsorpcijskom spektrofotometru Cary 50, Varian u ultraljubičastom (250-400 nm) i vidljivom dijelu spektra (400-700 nm).

4.3. Predobrada tekstilnog materijala metalnim solima (močilima)

Predobrada tekstilnog materijala metalnim solima tj. močenje provedeno je kao predobrada prije procesa bojadisanja. Močenje je provedeno s 2 % (na masu materijala) sljedećih soli: kalijev aluminijev sulfat dodekahidrat

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, bakrov(II) sulfat pentahidrat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i željezov(II) sulfat heptahidrat $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; Kemika, Zagreb. Predobrada vunene, svilene, poliamidne i pamučne tkanine provedena je u laboratorijskom aparatu za mokre obrade Polycolor, Mathis uz omjer kupelji 1:30, na 50 °C, u vremenu od 30 minuta. Nakon obrade, tkanine su isprane hladnom vodom.

4.4. Bojadisanje

Bojadisanje u biljnim ekstraktima vunene, svilene, poliamidne i pamučne tkanine u biljnim ekstraktima, bez predobrade i nakon predobrade metalnim solima, provedeno je laboratorijskom aparatu Polycolor, Mathis, uz omjer kupelji 1:30, na 95 °C, u vremenu od 60 minuta. Nakon bojadisanja, tkanine su isprane. S obzirom da su navedena prirodna bojila iz skupine kiselo-močilskih bojila bojadisanje je provedeno kod pH 4, podešeno 20 %-tnom otopinom octene kiseline, dobavljača Kemika, Zagreb.

4.5. Ispitivanje postojanosti na pranje

Uzorcima je ispitana postojanost obojenja na pranje. Ispitivanje je provedeno u aparatu Polycolor, Mathis,

Tab.1 Karakteristike korištenih tkanina

Karakteristika	Vuna	Svila	PA	Pamuk
Debljina (mm)	0,43	0,32	0,15	0,33
Plošna masa (g/dm ²)	140,0	37,7	67,6	130,9
Finoća potke (tex)	25	40	92	25
Finoća osnove (tex)	31	45	99	29
Gustoća osnove, G _o , (broj niti/cm)	21	52	34	24
Gustoća potke, G _p , (broj niti/cm)	24	46	24	24



kora nara



ljuske crvenog luka

zelene orahove ljuske
i mlado orahovo lišće

Sl.7 Izvori prirodnih biljnih bojila

prema normi HR EN ISO 105 - C06: 2010: Tekstil - Ispitivanja postojanosti obojenja – Dio C06: Postojanost obojenja na kućno i komercijalno pranje. Pranje je provedeno sa 0,5 g/l sredstva za pranje Kemopon 30 (Kemo, Zagreb) uz omjer kupelji 1:30 na 30 ± 2 °C u vremenu od 30 minuta. Uzorci su osušeni na zraku.

4.6. Spektrofotometrijska analiza obojenja

Bojadisanim uzorcima, prije i nakon pranja, spektrofotometrijski su određeni koloristički parametri (L^* , a^* , b^* , C^* , h). Mjerenje je provedeno remisijskim spektrofotometrom DataColor Spectra Flash 600 PLUS-CT, geometrija mjerenja d/8°, D65, veličina mjernog otvora 27 mm.

Analiza postojanosti obojenja na pranje prikazana je kao vrijednost ukupne razlike u boji (dE_{CIE76}) dobivene usporedbom uzoraka prije i nakon pranja. Vrijednosti razlike u boji izračunate su korištenjem jednadžbe (1), pri čemu su uzorci prije pranja uzeti kao referentni.

$$dE_{CIE76} = ((dL^*)^2 + (dC^*)^2 + (dh)^2)^{1/2} \quad (1)$$

Gdje je: dL^* razlika u vrijednosti svjetline, dC^* razlika u vrijednosti kromatičnosti i dh razlika u vrijednosti tona uzoraka prije i nakon pranja.

5. Rezultati i rasprava

5.1. Spektrofotometrijska analiza biljnih ekstrakata

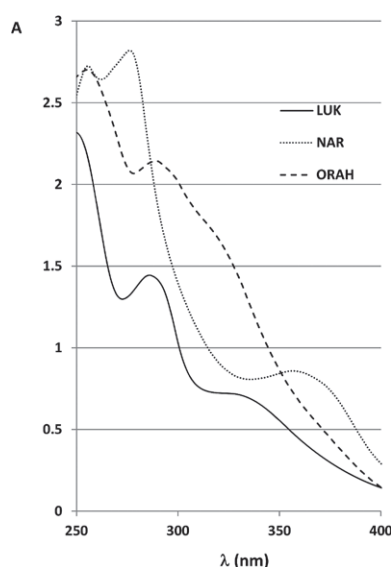
Na sl.8 i 9 prikazani su apsorpcijski spektri biljnih ekstrakata kore nara, ljuski crvenog luka te zelenih orahovih ljusaka i mladog orahovog lišća u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra.

U vidljivom dijelu spektra tj. na sl.9 uočava se da ekstrakt nara ima maksimum kod 400 nm tj. u žutom području što je karakteristično za punikalini. Punikalini u vodenom ekstraktu nara je dodatno potvrđen analizom u ultraljubičastom dijelu spektra pikovima na 256, 278 i 360 nm [21-23]. Ekstrakt luka pokazuje pikove kod 400 i 500 nm što rezultira uzorcima crveno narančastih obojenja (tab. 3,

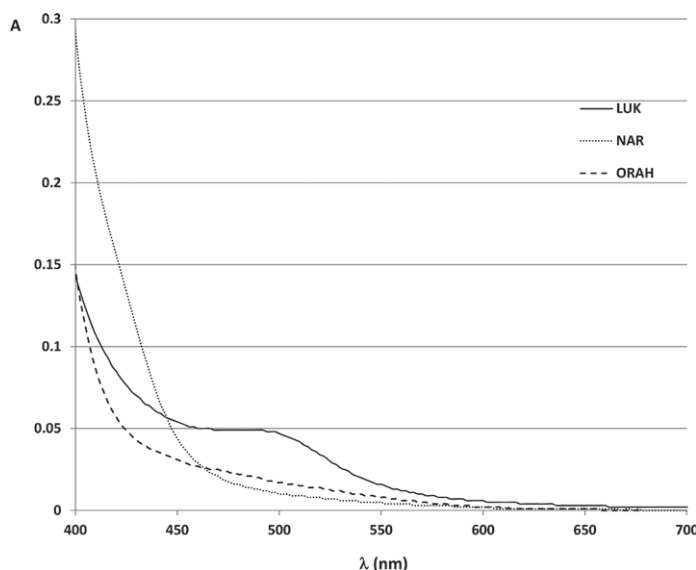
6, 9, 12). Kvercetin u vodenom ekstraktu luka potvrđen je pikovima na 250, 288 i 330 nm [21-23]. Juglon pokazuje pikove na 256 i 290 nm dok je apsorpcija u vidljivom dijelu spektra karakteristična za akromatske tonove bez izraženih pikova [21-23]. U sljedećem koraku provedena je analiza obojadisanih tkanina. U tab.2 do 13 prikazani su uzorci i koloristični parametri vunjenih, svilenih, poliamidnih i pamučnih tkanina bojadisanih u vodenim ekstraktima kore nara, ljuski crvenog luka te zelenih

orahovih ljusaka i mladog orahovog lišća. Označavanje uzoraka provedeno je na sljedeći način: *sirovinski sastav tkanine-skraćeni opis biljke*. Bojadisanje je provedeno bez predobrade i nakon predobrade metalnim solima (oznake: -, Al, Cu, Fe).

Bojadisanjem vunene tkanine u vodenom ekstraktu kore nara (tab.2) dobiveni su oker do mastlinasto-zelena obojenja, a objektivnim spektrofotometrijskim vrednovanjem vidljivo je da je vrijednost tona u području žutih tonova ($h = 76,98 - 80,56^\circ$). Kod uzoraka močenih aluminijem dolazi do porasta vrijednosti svjetline (L^*) i zasićenosti (kromatičnosti C^*) što rezultira većom briljantnošću i intenzitetom obojenja. To je u skladu sa spektralnom karakteristikom žutih tonova kod kojih se maksimalna zasićenost postiže na visokim svjetlinama. Kod uzorka močenog bakrom postiže se niža zasićenost u odnosu na uzorak močen aluminijem, ali veća u odnosu na neobrađeni uzorak. No, obzirom na nižu vrijednost svjetline, obojenje je u odnosu na uzorak močen aluminijem, zagasitije. Močenjem željezom se dobiveno obojenje značajnije pomiče prema akromatskom području, što se vidi iz pada vrijednosti zasićenosti (C^*). Dolazi i do pada vrijednosti svjetline (L^*) te



Sl.8 Apsorpcijski spektri ispitivanih biljnih ekstrakata u ultraljubičastom području



Sl.9 Apsorpcijski spektri ispitivanih biljnih ekstrakata u vidljivom dijelu spektra

Tab.2 Uzorci i koloristički parametri vuna-nar

Močilo	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		55,70	7,51	34,90	35,70	77,86
Al		57,73	7,81	46,92	47,57	80,56
Cu		46,69	9,28	42,08	43,09	77,56
Fe		41,42	6,37	27,56	28,29	76,98

Tab.3 Uzorci i koloristički parametri vuna-luk

Močilo	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		55,26	7,92	44,27	44,97	59,86
Al		42,32	19,95	32,59	38,21	58,53
Cu		35,10	16,77	25,16	30,23	56,31
Fe		33,74	11,59	21,94	24,81	62,16

Tab.4 Uzorci i koloristički parametri vuna-orah

Močilo	vuna-orah					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		46,86	12,06	24,12	26,97	63,43
Al		43,56	12,44	24,74	27,69	63,30
Cu		43,01	11,42	25,51	27,95	65,88
Fe		39,68	7,98	17,26	19,01	65,18

Tab.5 Uzorci i koloristički parametri svila-nar

Močilo	svila-nar					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		53,67	7,33	38,11	39,87	78,83
Al		56,88	6,81	39,75	40,33	80,28
Cu		47,76	8,05	35,14	36,05	77,10
Fe		36,18	7,10	19,36	20,62	69,86

Tab.6 Uzorci i koloristički parametri svila-luk

Močilo	svila-luk					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		45,75	17,44	28,06	33,04	58,13
Al		41,17	18,20	27,61	33,07	56,60
Cu		38,84	15,52	28,14	32,13	61,12
Fe		32,88	6,85	17,62	18,91	68,74

Tab.7 Uzorci i koloristički parametri svila-orah

Močilo	svila-orah					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		49,27	8,70	20,92	22,66	67,41
Al		50,50	8,56	20,73	22,42	67,57
Cu		51,32	7,90	21,52	22,93	69,84
Fe		39,97	5,10	13,96	14,86	69,94

se obojenje subjektivno doživljava kao tamno smeđe-sivo.

Bojadisanjem vune u ekstraktu ljuski crvenog luka (tab.3) dobiveni su tonovi žuto-narančastog spektra, što se vidi iz raspona objektivnih vrijednosti tona h (59,86 do 62,16°). No,

subjektivni doživljaj obojenja je kromatsko-akromatskih smeđih tonaliteti jer se ne mogu postići dovoljno visoke zasićenosti na kojima bi se dobivena obojenja vizualno doživjela kao briljantna žuto-narančasta. Obradom močilima se kod svih uzoraka

dobivaju obojenja nižih svjetlina (L^*) i zasićenosti (C^*) u odnosu na neobrađeni uzorak, što još jače naglašava kromatsko-akromatski karakter dobivenih obojenja.

Ekstraktom orahovih ljuski i lišća se kod vune, dobivaju također žuto-na-

Tab.8 Uzorci i koloristički parametri PA-nar

Močilo	PA-nar					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		67,82	7,99	40,42	41,21	78,82
Al		65,78	6,61	35,89	36,49	79,57
Cu		67,28	7,54	40,22	40,92	79,39
Fe		63,12	6,94	35,66	36,32	78,98

Tab.9 Uzorci i koloristički parametri PA-luk

Močilo	PA-luk					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		58,40	18,13	37,43	41,59	64,16
Al		58,13	17,47	38,22	42,03	65,44
Cu		56,00	17,30	38,94	42,61	66,05
Fe		52,50	12,26	33,19	35,38	69,73

Tab.10 Uzorci i koloristički parametri PA-orah

Močilo	PA-orah					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		45,16	12,02	20,29	23,58	59,35
Al		44,94	12,11	20,13	23,49	58,96
Cu		45,28	11,96	19,81	23,14	58,88
Fe		44,89	12,42	20,17	23,68	58,37

Tab.11 Uzorci i koloristički parametri pamuk-nar

Močilo	pamuk-nar					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		73,60	3,79	29,47	29,72	82,67
Al		73,92	3,78	28,38	28,64	82,41
Cu		66,75	4,29	28,49	28,81	81,44
Fe		65,68	3,41	26,52	26,74	82,68

Tab.12 Uzorci i koloristički parametri pamuk-luk

Močilo	pamuk-luk					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		66,58	10,81	23,17	25,57	64,99
Al		65,13	11,77	25,62	28,19	65,33
Cu		55,21	11,82	27,49	29,92	66,74
Fe		57,12	5,34	16,91	17,73	72,47

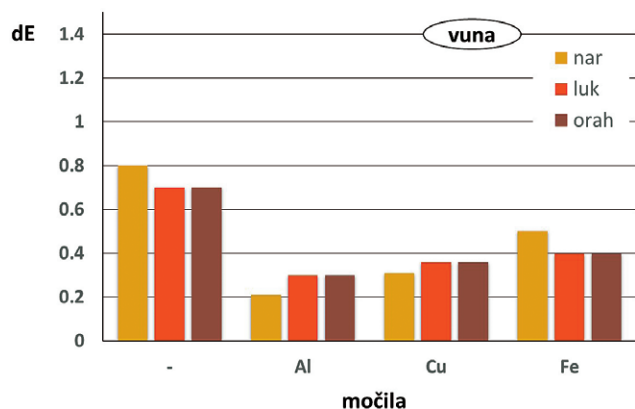
Tab.13 Uzorci i koloristički parametri pamuk-orah

Močilo	pamuk-orah					
	Uzorak	L^*	a^*	b^*	C^*	h
-		67,94	4,24	9,21	10,14	65,27
Al		63,92	5,43	12,67	13,78	66,80
Cu		64,02	4,94	11,78	12,77	67,22
Fe		60,56	5,34	14,36	15,32	69,62

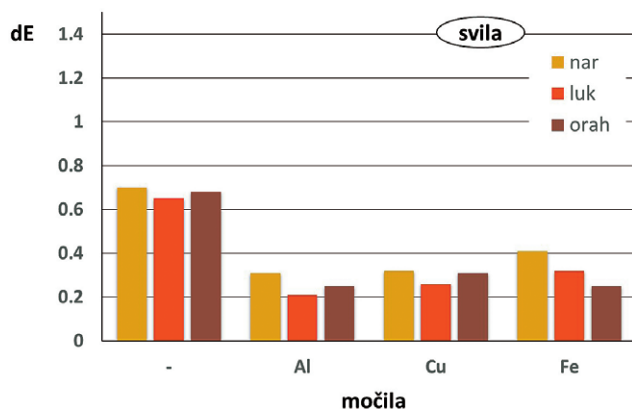
rančasta obojenja (tab.4), ali s malim pomakom tona boje prema žutom spektru ($h = 63,30 - 65,88^\circ$). Odnos svjetline (L^*) i zasićenosti (C^*) i kod ovih uzoraka uvjetuje vizualni doživljaj kromatsko-akromatskog karaktera. Naime, za tonove žuto-na-

rančastog do žuto-zelenog spektra je karakteristična visoka briljantnost te spadaju u najintenzivnije i najbriljantnije boje spektra koje mogu postizati iznimno visoke zasićenosti na visokim razinama svjetline. Stoga ovakav odnos svjetline i zasićenosti

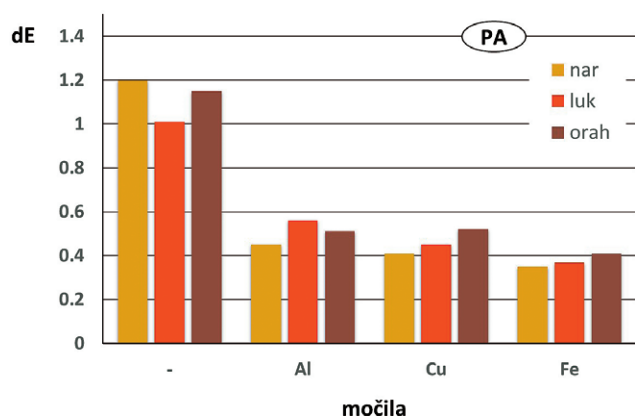
za uzorke vune bojadisane orahom uvjetuje vizualni doživljaj smeđih do sivo-smeđih, tamnih tonova. Odnos zasićenosti koja ne prelazi objektivnu vrijednost 27,95 i svjetline najviše do 46,86, što je za boje žuto-narančastog spektra izuzetno nisko,



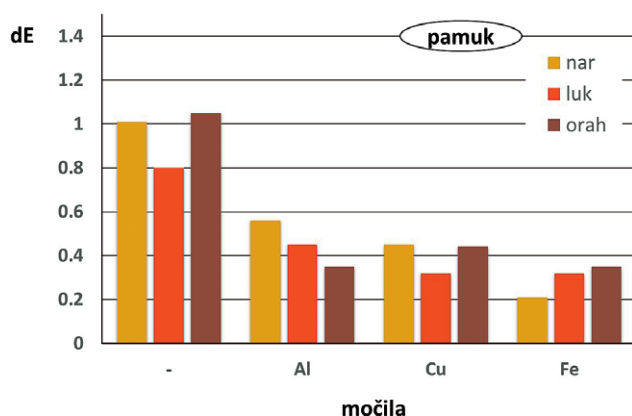
Sl.10 Analiza postojanosti obojenja vunениh tkanina na pranje



Sl.11 Analiza postojanosti obojenja svilenih tkanina na pranje



Sl.12 Analiza postojanosti obojenja poliamidnih tkanina na pranje



Sl.13 Analiza postojanosti obojenja pamučnih tkanina na pranje

rezultira niskim intenzitetom obojenja.

Za svilene uzorke (tab.5-7) su, očekivano, dobivene iste zakonitosti utjecaja procesnih parametara na vrijednosti kolorističkih parametara. Dobivena subjektivno, svjetlija, briljantnija obojenja rezultat su prvenstveno utjecaja površinske strukture tkanine na doživljaj boje. Ova pojava je dodatno naglašena kod poliamidne tkanine koja, obzirom na sirovinski sastav i strukturu, ima iznimno visoki sjaj.

Obojenja poliamida (tab.8-10), bez obzira na kemijsku strukturu i prisutnost amidnih skupina, odstupaju od proteinskih vlakana. Uzorci su svjetlijeg obojenja što u kombinaciji sa strukturom tkanine utječe na vizualni doživljaj briljantnosti tona. Kod uzoraka bojadísanih ekstraktom kore nara dobiva se najviša vrijednost svjetline (L^* 63,12 - 67,82), a dobiveni ton

boje znatno odstupa od tonova dobivenih lukom i orahom te se nalazi već u žutom spektru ($h = 78,82 - 79,57^\circ$). Bojadísanjem u ekstraktu crvenog luka, ton boje uzoraka dobiva narančastu komponentu ($h = 64,16 - 66,05^\circ$), dok su kod oraha obojenja još crvenija ($h = 58,37 - 59,35^\circ$). Obzirom na strukturu bojila i celuloznog materijala, kod bojadísanja pamuka su, očekivano, dobivena pastelna obojenja (tab.11-13) s vidljivim ali najmanjim utjecajem močila. Sve pamučne tkanine imaju vrijednost svjetline (L^*) veću od 55 i zasićenost (C^*) manju od 30 što znatno utječe na subjektivni doživljaj tona boje.

Na sl.10-13 prikazana je analiza postojanosti na pranje u ovisnosti o izboru biljnog bojila i močila. Analiza postojanosti obojenja na pranje provedena je na temelju spektrofotometrijske analize te prikazana kao vrijednost ukupne razlike u boji (dE_{CIE76})

dobivena usporedbom uzoraka prije i nakon pranja.

Na temelju analize postojanosti obojenja na pranje svih tkanina uočava se da je u svim uvjetima postignuta dobra postojanost, odnosno vrijednosti $dE < 1,5$. Korištenjem močila postojanost se povećava $dE < 0,6$. Zadovoljavajuća postojanost dobivena je i kod vunениh i svilenih tkanina kod kojih se uočava veće iscrpljenje bojila (tab.2-7), ali i kod poliamidnih i pamučnih tkanina kod kojih je dobiveno manje iscrpljenje bojila, što potvrđuje stabilnost nastalih metalnih kompleksa bez obzira na količinu bojila.

6. Zaključak

Bojadísanjem vunene, svilene, poliamidne i pamučne tkanine u vodenim ekstraktima kore ploda nara, ljuski crvenog luka te zelenim orahovim korama i lišću potvrđena je moguć-

nost korištenja ovih izvora prirodnih bojila. Kromofori prisutni u ekstraktu nara: punikagalin i punikalin s metalnim ionima aluminija, bakra i željeza daju obojenje žutog tona. Kvercetin prisutan u ljuski crvenog luka daje narančasto-crvena, a juglon u orahu crveno-smeđa obojenja. Aluminij kao močilo utječe na povećanje svjetline i zasićenosti što doprinosi doživljaju briljantnijeg tona, dok bakar utječe na smanjenje svjetline i zasićenosti te se dobivaju zagasitiji tonovi. Željezo znatno utječe na sve kolorističke parametre te su dobiveni tamno smeđi, rubno akromatski tonovi. Potvrđen je veći afinitet bojila prema proteinskim vlaknima vuni i svilu, u odnosu na poliamidnu tkaninu te najmanji prema celuloznom pamučnom materijalu. Bez obzira na iscrpljenje bojila dobivena je široka paleta obojenja od intenzivnih do pastelnih tonova. Manje iskorištenje sirovine tj. manje iscrpljene bojila kod ovakvog načina bojadisanja nije nedostatak procesa zbog mogućnosti višestrukog korištenja kupelji.

Sva obojenja imaju dobru postojanost na pranje koja osim o močilu ovisi i o količini iscrpljenog bojila tj. i kod manjih iscrpljenja dobivena je bolja postojanost što potvrđuje opravdanost korištenja močila u procesima bojadisanja prirodnim bojilima.

Literatura:

- [1] Sutlović A. et al.: Optimization of Dyeing Process of Cotton Fabric with Cochineal Dye, *Fibers and Polymers* 21 (2020.) 3, 555-563
- [2] Peran J. et al.: Oxygen Plasma Pre-Treatment Improves Dyeing and Antimicrobial Properties of Wool Fabric Dyed with Natural Extract from Pomegranate Peel, *Coloration technology* 136 (2020.) 2, 177-187
- [3] Sadeghi-Kiakhan M. et al.: Use of pomegranate peels and walnut green husks as the green antimicrobial agents to reduce the consumption of inorganic nanoparticles on wool yarns, *Journal of Cleaner Production* 231 (2019.) 1463-1473
- [4] Lv L., Cui Y., Wang X., Wei C., Kuang M.: Study on extraction and dyeing behavior of madder pigment on wool fabric / Istraživanje ekstrakcije pigmenata biljke broć i bojadisarskih svojstava na vunanim tkaninama, *Tekstil* 60 (2011.) 12, 609-613/614-620
- [5] Glogar M. I. et al.: Optimisation of process parameters of Alpaca wool printing with *Juglans regia* natural dye, *Coloration technology* 136 (2020.) 2, 188-201
- [6] Sutlović A. et al.: Croatian Traditional Herbal Dyes For Textile Dyeing, *TEDI - International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology* 1 (2011.) 1, 65-69
- [7] Parac-Osterman Đ., i sur.: Bojadisanje vune prirodnim bojilima u svjetlu etnografske baštine Like, *Tekstil* 50 (2001.) 7, 339-344
- [8] <https://fashnerd.com/2016/04/sustainable-fashion-dye/>
- [9] https://institutodrzivemode.hr/?page_id=97
- [10] Bukhari M. N. et al.: Dyeing studies and fastness properties of brown naphthoquinone colorant extracted from *Juglans regia* L on natural protein fiber using different metal salt mordants, *Textiles and Clothing Sustainability* 3 (2017) 3, 1-9
- [11] Elshahida K. et al.: Sustainability of the use of natural dyes in the textile industry, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 399 (2019.) 012065, 1-7
- [12] Karaboyaci M.: Recycling of rose wastes for use in natural plant dye and industrial applications, *Journal of the Textile Institute* 105 (2014.) 11, 1160-1166
- [13] Zuin V. G., Ramin L. Z.: Green and Sustainable Separation of Natural Products from Agro-Industrial Waste: Challenges, Potentialities, and Perspectives on Emerging Approaches, *Topics in Current Chemistry* 376 (2018.) 3, 1-54
- [14] Tarbuk A. et al.: The modified cotton dyed with *Juglans regia* L. without mordant, *Book of Proceedings of 8th ITC&DC – Magic World of Textiles*, Dubrovnik, Croatia (2016.) 212-217
- [15] Karuppuchamy A., Annappoorani G.: Natural dye extraction from agro-waste and its application on textiles, *Asian Dyer* 16 (2019.) 35-39
- [16] Choi I. S. et al.: Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and bio-sugar, *Food Chemistry* 188 (2015.) 537-542
- [17] Reddy, J. P., Rhim, J.W.: Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic, *Journal of Natural Fibers* 15 (2018) 4, 465-473
- [18] Kovačević Z. et al.: Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) – feedstock for bioplastic and bioenergy industry, *Holistic Approach Environ* 9 (2019.) 3, 44 – 52
- [19] Kovačević Z. et al.: The influence of pre-treatment of *Spartium junceum* L. fibres on the structure and mechanical properties of PLA biocomposites, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019.) 4, 449-463
- [20] Saadi W. et al.: Pyrolysis technologies for pomegranate (*Punica granatum* L.) peel wastes. Prospects in the bioenergy sector, *Renewable Energy* 136 (2019.) 373-382
- [21] Bechtold T., Mussak R.: *Handbook of Natural Colorants*, John Wiley and Sons (2009.)
- [22] Schweppe, H.: *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis*, Ecomed, Landsberg am Lech (1992.)
- [23] Hofenk de Graaff H. J.: The colourful past: origins, chemistry and identification of natural dyestuffs, *Archetype* (2004.)
- [24] Chakraborty J. N.: Metal-complex dyes, in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*, Woodhead Publishing Limited (2011.) 446-465
- [25] Yusuf M. et al: Eco-friendly and effective dyeing of wool with anthraquinone colorants extracted from *Rubia cordifolia* roots: Optimization, colorimetric and fastness assay, *Coloring studies with anthraquinone colorants extracted from Rubia cordifolia roots on wool*, *Journal of King Saud University - Science* 29 (2017.) 137-144

SUMMARY

Natural dyes for textile - a contribution to creativity and sustainability

A. Sutlović, M. I. Glogar, S. Bešlić, I. Brlek,

Dyeing of wool, silk, polyamide and cotton fabrics with natural vegetable dyes obtained from biowaste was carried out. The following raw materials were used as a source of dye: pomegranate peel, red onion shells, green walnut shells and young walnut leaves. Pre-treatment of the material was performed with metal salts (mordants): potassium aluminum sulfate dodecahydrate, copper(II) sulfate pentahydrate and iron(II) sulfate heptahydrate. The research of ecologically and economically acceptable painting process was carried out with the aim of achieving optimal coloration quality. To the obtained samples the color was objectively evaluated according to the $CIEL^*a^*b^*$ system and the color differences were determined depending on the mordanting process as well as color fastness to washing. The manuscript presents the possibilities of achieving color hues on the different types of fabrics and with the application of natural dyes obtained from bio-waste, which could achieve commercial development.

Key words: natural dyes, biowaste (pomegranate peel, red onion shells, green walnut shells), dyeing, mordanting, coloristic parameters

University of Zagreb

Faculty of Textile Technology

Zagreb, Croatia

e-mail: ana.sutlovic@ttf.unizg.hr

Received November 20, 2019

Naturfarbstoffe für Textilien - ein Beitrag zu Kreativität und Nachhaltigkeit

Woll-, Seiden-, Polyamid- und Baumwollstoffe wurden mit natürlichen Pflanzenfarbstoffen aus Bioabfällen gefärbt. Folgende Rohstoffe wurden als Farbstoffquelle verwendet: Granatapfelschalen, Schalen von roten Zwiebeln, grüne Walnussschalen und junge Walnussblätter. Das Material wurde mit Metallsalzen (Beizmitteln) vorbehandelt: Kaliumaluminiumsulfat-Dodecahydrat, Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat und Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat. Die Untersuchung von ökologisch und ökonomisch vertretbaren Lackierverfahren wurde mit dem Ziel durchgeführt, eine optimale Färbequalität zu erreichen. An den erhaltenen Proben wurde die Farbe objektiv nach dem $CIEL^*a^*b^*$ -System bewertet und die Farbunterschiede in Abhängigkeit vom Beizverfahren sowie die Farbechtheit beim Waschen ermittelt. In dem Artikel werden die Möglichkeiten zur Erzielung von Farbtönen auf den verschiedenen Arten von Stoffen und mit der Anwendung von natürlichen Farbstoffen aus Bioabfällen vorgestellt, die eine kommerzielle Entwicklung erreichen könnten.