MIODRAG ŠMELCEROVIĆ
DRAGAN ĐORĐEVIĆ
MILE NOVAKOVIĆ

Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija i Crna Gora

REVIJALNI RAD

677.4+667.27:504.75

BOJENJE TEKSTILA BOJAMA IZ PRIRODNIH IZVORA

Tekstilna industrija je jedan od najvećih potrošača vode što je posebno prisutno u bojačnicama gde se uglavnom radi sintetičkim bojama i drugim hemikalijama. Prirodne boje su uglavnom ekološki neškodljive i imaju određene prednosti nad sintetičkim bojama s obzirom na proizvodnju i primenu. Poslednjih godina postoji interesovanje za primenu ovih boja usled njihove biorazgradljivosti i visoke kompatibilnosti sa okolinom. U radu je razmatran pregled dosadašnjeg rada istraživača na polju primene boja iz prirodnih izvora kojima je moguće bojiti tekstilni materijal. Sa ekološke tačke gledišta zamena hemijskih boja "prirodnim proizvodima" za bojenje tekstila može biti pogodna i može predstavljati ne samo strategiju za smanjenje rizika i zagađivača već i priliku za nova tržišta i nove poslove koji se mogu razviti uključicanjem ekologije u tržišnu politiku.

Bojenje odeće bojama iz prirodnih izvora izvođeno je u prošlosti sa promenjivim uspehom. Zbog ograničenja vezanih za trajnost tekstila, danas se vrlo retko mogu pronaći stari primerci obojenog tekstila, npr. pronađeni obojeni tekstilni materijal iz Egipta mogao bi da datira iz 3200. godine p.n.e., dok obojeni tekstil pronađen u Indiji, datira iz 2000. godine p.n.e [1]. Obojeni crteži na zidovima pećine Altamira u Španiji datiraju 15000–9000. godina p.n.e. Crteži su napravljeni vrlo postojanim neorganskim pigmentima. Sve do kraja devetnaestog veka prirodne boje su bile na raspolaganju tekstilcima kao glavna sredstva za bojenje. Razvoj sintetičkih boja na početku dvadesetog veka doveo je do potpunijeg nivoa kvaliteta i reproduktivnijih postupaka nanošenja. Kao rezultat, postignuto je značajno sniženje troškova, npr. količine boje po kg obojenog materijala [2–3]. Danas preovlađujuće sintetičke boje su sprečile kontinualni razvoj i prilagođenje prirodnog bojenja izmenjenim zahtevima savremenih bojačnica. Međutim, poslednjih godina javlja se sve veće interesovanje za prirodne boje – tradicionalne tehnike bojenja oživljavaju, a prirodne boje se sve više koriste za rukotvorine [3]. U Aziji, tradicija prirodnog bojenja cveta već vekovima. Po mišljenju stručnjaka, postoji veliki potencijal korišćenja prirodnih boja, tako da bi u nekim oblastima sintetičke boje mogle biti lako zamenjene prirodnim bojama [4].

Umesto upotrebe sirovih ekstrakata, postoji zainteresovanost za upotrebu čistih prirodnih jedinjenja kao boja za tekstilne materijale. Smatra se da su gljive interesantan izvor pigmenata [5], ali istorijski gledano, ima jako malo podataka o upotrebi gljiva za bojenje tekstila. Postoje nekoliko izveštaja koji se odnose na njihovu upotrebu u te svrhe u Skandinaviji [6–7]. Za vreme Drugog svetskog rata, u nekim eksperimentima u Evropi korišćene su gljive kao izvor sredstava za bojenje tekstila, ali tek 1970–tih godina je bojenje pomoću gljiva postalo popularno među proizvođačima rukotvorina. Umesto gljiva, radije su za bojenje tekstila korišćeni lišajevi [7–9].

I naš narod je za sopstvene potrebe bojenja najrazličitijih tekstilnih proizvoda – torbe, pregače, vuna za ćilime, tkanine i svega onoga što čini narodnu nošnju, pronašao u prirodi biljni materijal koji mu je bio lako dostupan i imao relativno jednostavnu primenu. Sve do sredine prošlog veka kada su sintetisane prve boje, korišćene su isključivo boje prirodnog porekla: životinjskog, biljnog i mineralnog. Međutim, vremenom su sve više potiskivane, tako da se bojenje prirodnim bojama, krajem šezdesetih godina moglo sresti samo u pojedinim zabačenim selima.

Industrijskom proizvodnjom sintetičkih boja, koja obeležavaju 20 vek, u potpunosti prestaje primena prirodnih boja. Danas je primetno ponovno zanimanje za upotrebu prirodnih boja u procesima bojenja tekstila različitog porekla. Izgleda da se to vezuje za lakšu dostupnost sirovina za bojenje i zahteva vezanih za zaštitu okoline i ljudskog tela. Predmeti obojeni bojama prirodnog porekla nose oznaku "ekološke boje" [10–15].

PRIRODNE BOJE

Prirodne boje su organska jedinjenja koji se nalaze u ćelijama biljaka i životinja, te u mikroorganizmima. Ova se jedinjenja najčešće izoluju ekstrakcijom, a izbor rastvarača zavisi od njihovih hemijskim osobina. Kao rastvarači najčešće se upotrebljavaju: voda, etanol, metanol, etar i dr. Pri bojenju tekstilnog materijala molekuli boje stvaraju komplekse željenog tona s metalnim jonima kojima je vlakno prethodno obrađeno močenjem. Zavisno od upotrebljenih metalnih soli, dobija se velika paleta tonova. Kao močila najčešće se upotrebljavaju sledeće metalne soli: kalijum aluminijum (III) sulfat ($KAl(SO_4)_2$) ili tzv. alaun, bakar (II) sulfat ($CuSO_4$), kalijum bihromat ($K_2Cr_2O_7$), gvožđe (II) sulfat ($FeSO_4$), kalaj (II) hlorid ($SnCl_2$) i dr. [2, 10, 16].

Adresa autora: D. Đorđević, Tehnološki fakultet, 16000 Leskovac, Bulevar oslobođenja 124.
E–mail: dragan641@excite.com
Rad primljen: Januar 30, 2006
Rad prihvaćen: Februar 24, 2006

Prirodne boje se klasifikuju prema hemijskoj konstituciji, poreklu, tonu ili područjima primene. Klasifikacija prema poreklu ili prema područjima primene nije jedinstvena te je najtačnija klasifikacija prema hemijskoj konstituciji. Kod klasifikacije prema tonu u obzir treba uzeti i upotrebljeno močilo, od kojeg će zavisiti ton obojenja [2,14,17].

Prirodne boje su uglavnom ekološki neškodljive i imaju mnoge prednosti nad sintetičkim bojama s obzirom na proizvodnju i primenu [18–19]. Neke prirodne boje su rastvorljive u vodi a neke nisu. Boje nerastvorljive u vodi mogu da stvaraju probleme za vreme primene dajući neravnomerna i neujednačena obojenja. U vezi sa tim interesantno je znati da li se mikroemulzioni sistemi mogu koristiti kao solubilizacioni medijumi za takve boje. Najvažnije osobine mikroemulzija, koje su interesantne za tekstilnu oblast, su solubilizacioni kapacitet kako za jedinjenja rastvorljiva u vodi tako i za ona nerastvorljiva u vodi, kao i ekstremno niski površinski napon u dodiru sa vodenim ili uljanim fazama [20]. Zbog toga bi ove mikroemulzije bile idealni solubilizacioni medijumi za vodonerastvorljive prirodne boje, međutim, važno je poznavati njihovu sposobnost za bojenje tekstila, kao što je npr. vuna.

BOJENJE TEKSTILA PRIRODNIM BOJAMA

Iako prirodne boje ne mogu biti alternativa sintetičkim, danas se u novijoj naučnoj literaturi sve češće nalaze radovi o njihovoj primeni što se usko povezuje s ekološkim problemima. U skladu s tim razvijale su se i sintetičke boje sa boljim svojstvima bojenja, boljom supstantivnošću, te postupci bojenja koji zahtevaju manju potrošnju energije i vode.

Danas je prisutno sukobljavanje interesa ekologa i proizvođača sintetičkih boja [21–22]. Mišljenje ekologa je odbaciti sve "hemijsko" i "sintetičko" i zameniti sa "bio", "eko"i prirodnim" proizvodima. Sa druge strane proizvođači sintetičkih boja govore da prirodne boje ne mogu biti alternativa zbog nedostataka prirodnih resursa, iscrpljivanja prirode, nemogućnosti bojenja sintetičkih vlakana, ekološki sumnjivih i zahtevnih postupaka bojenja, nemogućnosti tekstilnog oplemenjivanja u industrijskim postupcima, slabije postojanosti obojenja, većih troškova za bojenje i proizvodnju i sl.

Realnost je izgleda negde između [23–24]:

- Budućnost poslovanja hemijske industrije zasnivaće se na "blagoj hemiji" – preradi hemijskih materija koje nisu strane prirodi, pri čijoj sintezi, primeni i zbrinjavanju otpada ne treba očekivati opasnost za okolinu.
- Česte energetske krize zasnovane na nestašici nafte i njenih derivata – osnovi hemijske proizvodnje.
- Bolja biološka razgradljivost i opšte bolja podnošljivost prirodnih boja u odnosu na okolinu.
- Prirodne boje pokazuju manju otrovnost i alergenost od sintetičkih.
- Harmoničnost postignuta bojenjem tekstilnih proizvoda prirodnim bojama koristi se i u terapijske svrhe.

Boje životinjskog porekla

Od boja životinjskog porekla posebno se izdvajaju purpur i košenila. Purpur se dobijao iz sokova nekih puževa (npr. *Murex brandaris*) i upotrebljavao u antičko doba za bojenje najskupocenijih tkanina. Košenila (*Coechenille*) je na tržište dolazila kao osušena vaš (*Coccus cacti*). Ženke tih vašiju žive na kaktusu i naročito su se gajile u Meksiku. Glavni sastojak košenile je karminska kiselina, koje ima oko 10–14% u suvoj vaši. Bela supstanca gljivičastog izgleda je u stvari kolonija ženki košinela vaši. Ispod belog sloja sakrivena su tela insekta briljantne crvene boje. Za dobijanje tamno crvene boje koristili si ih narodi Asteka, a u Evropi košenila je poznata tek od 16 veka [22–23].

Boje biljnog porekla

Najveći deo prirodnih boja koje se koriste za bojenje tekstila jesu biljnog porekla.

Veliki broj raznovrsnih biljnih vrsta su upotrebljavane u cilju bojenja, pa valja spomenuti neke od njih [23–24]:

- Modro drvo (*Haematoxylon campechianum*) raste u Srednjoj Americi. Posebno pripremljeni ekstrakti ovog drveta na tržištu se nalaze pod imenom hematoksilin i hematein. Ovi ekstrakti sa oksidima hroma, gvožđa, aluminijuma, bakra i kalaja daju obojene lakove.
- Žuto drvo (*Morus tinotoria*) sadrži morin kojim se boji vuneno vlakno močeno aluminijumskim solima.
- Veoma korišćene biljne boje naročito u nekim zemljama Dalekog istoka potiču iz kvercitrona (*Quercus tinctoria*), fizetovine (*Rhus cotinus*), korena kurkume (*Curcuma tinctoria*) i ploda orleana (*Bixa orellana*) i dr.
- U našim krajevima najčešće su korišćeni: kora, list i ljuske oraha, kora i list od jasena, list od dunje, lipe, breskve, paradajza, zelenog kupusa, kantariona, jabuke i jove. Zatim, vrlo često je primenjivana kora od bresta, lipe, vrbe, topole, jasena, leske i žestikovog drveta, kao i korenje od kukureka, koprive i broća. Posebno veliku primenu imali su prirodni indigo (čivit) i alizarin koji je ekstrahovan iz korena broća.

Od pomenutih, kao i drugih biljaka, dobijane su razne biljne boje čiji je raspon veoma širok: crvena, žuta, zelena, modra, narandžasta, smeđa, siva, drap, crna itd. Međutim, neophodno je naglasiti da je izbor boja u svakodnevnoj praksi bio ograničen i da su se uglavnom upotrebljavale četiri osnovne boje: crna, plava, žuta i crvena. Svaka od ovih boja, u zavisnosti od umešnosti bojadžije, davala je raznovrsne nijanse počev od najsvetlijih do najzagasitijih tonova. Iako se proces bojenja obavljao na veoma primitivan način, ipak bilo je potrebno izvesno znanje koje se sticalo iskustvom i prenosilo u nasleđe. Usmenim predanjem sačuvani su neki od recepata o starom narodnom bojenju biljnim bojama. U

delu teksta koji sledi dati su i pojedini primeri receptura čiji su se podaci dobili od starih "bojadžija" vekovima prenošeni s kolena na koleno. Ovi recepti su označeni oznakama "Primeri recepture 1,2,3...".

Bojenje prema narodnim receptima biljnim materijalom zahteva i dodatak odabranih mineralnih soli kao močila, koja omogućavaju da se boja veže za tekstilni materijal. Kao močila tada su najčešće upotrebljavana zelena galica (vitriol), modra galica (plavi kamen) i stipsa (alaun, kamen slanac). U kupatilu, koje obično sadrži boju i močilo, stavlja se potpuno čist tekstilni materijal (kako bi se dobilo ravnomerno obojenje) i zagreva određeno vreme prema propisanoj temperaturi uz povremeno mešanje. Materijal koji se želi obojiti pre bojenja treba dobro nakvasiti i oceditі.

NAJČEŠĆE KORIŠĆENE PRIRODNE BOJE PRI BOJENJU TEKSTILA

Crna boja

Za bojenje vunenih materijala crnom bojom obično su upotrebljavane razne biljne vrste ili njihovi delovi kao što su:list, kora, koren i ljuske od oraha. Treba spomenuti koru, grančice i list jove (*Alnus incana*), koren jasena (*Fraxinus*), crnog trna i mladog hrasta (*Quercus*), hrastove šišarke, kao i biljku zdravac. Za dobijanje dubokih crnih tonova, kupatilu za bojenje uz pomenuti biljni materijal treba dodati još i zelenu galicu (vitriol) koja služi kao močilo [23–24].

Primer recepture 1: List od oraha – 2–3 kg orahovog lišća potopi se u 10–12 l vode i ostavi da odstoji 5–6 dana kako bi list "pustio" boju. Po isteku vremena list se vadi, a dobijena obojena tečnost koristi za bojenje pređe uz kuvanje određeno vreme. Od dužine vremena kuvanja zavisi nijansa crne boje. Ako se pređa kuva kraće vreme onda se boji "kafenom" (smeđom) bojom, a ako se kuva duže onda je intenzivno crna. Tako dobijena pređa se vadi iz lonca i ispira sa rastvorom sirćeta sve dok se nevezana boja ne spere. Dobro isprana pređa se zatim suši.

Primer recepture 2: Kora od oraha – zavisno od količine pređe predviđene za bojenje uzima se i određena količina kore od oraha. Potapa se u sud sa vrelom vodom, poklopi i ostavi da odstoji dan i noć. Crno obojena tečnost se zatim procedi da bi se odstranila kora, a u vrelu tečnost se potopi vunena ili pamučna pređa i ostavi tako 24 časa uz povremeno mešanje. Zatim se uobičajeno ispira i suši. Koren oraha i ljuspe zelenog orahovog ploda daju mnogo postojaniju boju koja nastaje istim postupkom.

Primer recepture 3: Kora jasena – kora jasenovog drveta se kuva dok ne provri. U dobijenu obojenu, procеđenu tečnost doda se jabučna ili neka druga kiselina i malo soli. Kisela sredina treba da omogući bolje vezivanje boje za tekstil. Ovim postupkom boji se isključivo vuna, i pri tome se ne može dobiti izrazito crna boja već crno–siva ili smeđa boja u zavisnosti od dužine vremena bojenja.

Crvena boja

Crvenu boju daje koren broća. Broć proizvodi antrahinonske pigmente u svom korenu od kojih je jedan alizarin (1,2 dihidroksi antrahinon) a koristi se za bojenje tekstila još od 2000 g pre nove ere [25–28]. Ovi pigmenti daju korisne boje koje imaju izražene postojanosti na toplotu i svetlost. Koriste se isključivo za bojenje pamučnih materijala. Alizarin–boja se vezuje samo za ono tekstilno vlakno koje je prethodno močeno u odgovarajućim metalnim solima. Ukoliko se kao močilo koriste soli gvožđa pri bojenju alizarinom dobija se ljubičasta boja, močilo hromne soli daje mrko–crvenu boju, a soli aluminijuma i kalcijuma daju divno i izuzetno postojano crveno obojenje [23].

Primer recepture 1: Kora bresta se isitni i kuva u kazanu 1–2 sata na tihoj vatri. Dobijena obojena tečnost se procedi i koristi za bojenje vune u tamno crvenu (bordo) boju.

Rubia tinctorium (broć) ima dobar agronomski potencijal kao usev za boju u području Mediterana. Može se očekivati prinos korena od 8 t ha^{-1} i sadržaj alizarina od oko 918 mg po biljci ako se beru biljke stare 30 meseci. Zapažene su dobre industrijske karakteristike kada se koristi samleveni prah neoštećenog korena. Na taj način, uzimajući u obzir prinos od oko 5 t ha^{-1} na kraju treće sezone gajenja, prinos sa 1 ha može biti dovoljan za bojenje 16,7 t prediva. Postojanost na izbleđenje obojene vune izgleda da je prilično dobra [29].

Žuta boja

Žuta boja se dobija iz biljaka: zanoveti (*Laburnum vulgare*), srpca (*Serratula tinctoria*), žutilice (*Genista tinctoria*), ruja (*Rhus coraria*), kore divlje jabuke (*Malus silvestris*), šafranike (*Cartamus tinctorius*), lišća belog duda, ljuske crnog luka (*Allium cepa*) i dr. [23].

Primer recepture 1: Ljuska crnog luka – određena količina ljuski crnog luka se potopi u hladnu vodu i ostavi nekoliko dana da odstoji. Nakon toga rastvor se zagreva do ključanja i kuva dok se ne dobije tamno žuta boja. Posle hlađenja, dobijena obojena tečnost se procedi kroz platno. U procеđenu tečnost doda se šaka soli i ponovo zagreva do ključanja. U ključalu tečnost se meće materijal pripremljen za bojenje. Posle bojenja materijal se ispira i suši.

Primer recepture 2: List belog duda – 2–3 kg lista belog duda i malo stipse potopi se u 10 l vode i zagreva do ključanja. Ohlađena i procеđenja tečnost se ponovo zagreva do ključanja kada se dodaje materijal pripremljen za bojenje. Posle bojenja na uobičajeni način materijal se ispira i suši.

Primer recepture 3: Salpak trava – trava se prvo isitni i stavi u posudu, prelije vodom i kuva određeno vreme. Ukoliko se bude duže kuvala tečnost će biti

zatvorenije žute boje. Potom se preko platna procedi i doda malo stipse (5 g stipse na 1 l vode). U tako pripremljenom kupatilu se boji tekstilni materijal u vrlo postojanu i lepu žutu boju.

Ljubimac (*Reseda luteola* L.) je dvogodišnja ili višegodišnja zeljasta biljka poreklom iz Evro–Azije a naturalizovana u području mediterana [30–31]. Ova biljka može predstavljati izvor žutih pigmenata za bojenje prirodnog tekstila [32]. Biljka stvara flavonoide u nadzemnom delu biljke od kojih je najvažniji luteolin (5,7,3',4' tetrahidroksiflavon), vrlo stabilan žuti pigment koji se koristio uglavnom za bojenje vune i svile još od najstarijih vremena [33–34]. Gajenje ove biljke za proizvodnju boje predstavljalo je glavnu karakteristiku renesansne poljoprivrede i trgovine u Italiji i Francuskoj a za vreme XV i XVI veka gajena je u oblasti Mediterana kao izvor žute boje [35]. Danas se većinom uvozi iz istočnih zemalja (Iran, Indija, Tajland). Prisustvo dobrih agronomskih karakteristika kao i dobrih svojstava bojenja ove biljke čini ovu vrstu perspektivnom kao novi usev za naše podneblje. Štaviše, gajenje ove vrste bi bilo korisno u području Mediterana jer ova biljka zahteva relativno male količine hemikalija za zaštitu biljke i đubrenje. Među ispitivanim uzorcima nađene su značajne varijacije kako u kapacitetu prinosa tako i u sadržaju luteolina. Budući da ove vrste nisu odomaćene ova procena je veoma korisna za dalje ukrštanje biljaka [36].

Plava – teget boja

Teget boja dobijala se iz indiga (čivita). Indigo je poznat od davnina i koristio se za bojenje svih vrsta tekstilnih vlakana. Pre njegove sinteze dobijao se iz nekih biljaka, od kojih su najvažnije razne vrste indogofera (*I. tincoria*) koje uspevaju u zemljama istočne Azije [23–24]. Na našim prostorima čivit se kupovao u radnji u vidu praha.

Primer recepture 1: Bojenje čivitom – 1 kg prosejanog pepela prelije se sa 10 l vode i kuva oko 2 časa, dok se ne napravi ceđ. Proceđena ceđ (ljuta voda) se zatim zagreva do temperature od 80°C. Na drugoj strani se priprema čivit, tako što se u njega naspe malo ceđi i uz mešenje napravi homogena pasta. Ovako pripremljen čivit se ulije u zagrejanu ceđ. Zatim se svemu doda oko 200 g bajatog hleba i ostavi duže vreme da odstoji na povišenoj temperaturi. Za bojenje je najvažnije da se utvrdi pravo vreme kada je čivit "stasao". To se poznaje po plavoj peni koja se u vidu skrame hvata na površini. Međutim, sigurniji način za određivanje kada je čivit spreman za bojenje je provera komadom stakla. Kada staklo ubačeno u rastvor pozeleni, čivit je spreman. Bojenje se vrši tako što se prethodno dobro nakvašeni materijal potopi u boju i izvija, onoliko puta dok se ne dobije željena boja. Pamuk zahteva mnogo više boje od vune. Potom se vrše uobičajene radnje, ispiranje i sušenje.

Zelena boja se razvije na tekstilnom materijalu ako se indigom obojeni materijal obrađuje u tečnosti koja sadrži biljni materijal za žute boje.

Indigo ima skoro jedinstvenu poziciju kao najvažnija plava prirodna boja (C.I. Vat Blue 1). Sinjavica (*Isatis tinctoria* L.) i ćurčija kresta ili kineski indigo (*Polygonum tinctorium Ait.*), su bile gajene u Evropi za proizvodnju indiga do 17 veka [37]. Posle toga korišćen je indigo iz indigo biljke (*Indigofera tinctoria* L.) zbog superiornog kvaliteta boje [38]. Krajem 19. veka sintetički indigo je skoro potpuno zamenio prirodni indigo. Proizvodnja sintetičkog indiga dostigla je 1913. g. više od 33000 tona. U to vreme bojene su uglavnom vunene tkanine u marinsko plavu boju sa odličnom postojanošću. Danas je glavno tržište za indigo bojenje pamučnog prediva u proizvodnji teksas platna (džinsa) [39].

NOVIJA ISTRAŽIVANJA O PRIRODNIM BOJAMA I MOGUĆNOSTIMA BOJENJA

U poslednjoj deceniji vrše se istraživanja o mogućoj upotrebi prirodnih boja u procesima bojenja tekstila od strane raznih istraživačkih grupa. Veoma je značajno pronaći pouzdane izvore prirodnih boja. Tako, interesantan je pronalazak [40] koji se odnosi na mikrobiološki metod za biosintezu prirodnih plavo–ljubičastih boja violaceina i deoksiviolaceina iz bakterije koja stvara pigment kultivacijom bakterije, uklanjanjem ćelijske mase centrifugiranjem, ekstrakcijom sirovog bojenog ekstrakta iz ćelijske mase i izolovanjem boja iz sirovog bojenog ekstrakta. Boje su interesantne iz više razloga i za mikrobiologiju i za hemiju. Pošto je sposobnost za stvaranje boje genetski utvrđena, stvaranje boja je takođe i prva indikacija istovremenog stvaranja antibiotskih agenasa. Mikrobni pigmenti poseduju veliku strukturnu raznovrsnost. Oni mogu biti derivati klasa karotenoida, fenazinskih boja, pirolnih boja, azahinona, itd. U realizaciji ovog pronalaska, podržava se upotreba novootkrivene bakterije iz morskog dna *pseudoalteromonas spezies* soja "-Black Beauty", koja je prvi put deponovana, u saglasnosti sa međunarodnim priznavanjem depoa mikroorganizama za svrhe patentnog postupka, pod brojem DSM 13623 kod Nemačke zbirke mikroorganizama i ćelijskih kultura GmbH, Braunschweig, Deutschland (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures GmbH, Brunswick, Germany). Ovde se javlja žuta boja kao beznačajan sekundarni proizvod a odvaja se daljom ekstrakcijom sirovog bojenog ekstrakta pomoću dihlormetana. Plavo–ljubičaste boje violacein i deoksiviolacein, čija je biosinteza, u saglasnosti sa pronalaskom, ekonomična i izvodi se jednostavnim tehnološkim postupkom mogu se upotrebiti naročito uspešno u proizvodima prehrambene, tekstilne, farmaceutske industrije i industrije igračaka, kao bezopasne za potrošače i okolinu.

Novi metod bojenja tekstilnih predmeta biljkama sa lekovitim sastojcima, razvio je prirodno, jedinstveno, duboko i postojano bojenje tekstilnih predmeta koji onda imaju lekoviti efekat i leče više bolesti i štite čovečju kožu [41–42]. Sukcesivne faze bojenja su: odskrobljavanje, beljenje, čišćenje, obrada taninom, močenje, bojenje, pranje, fiksiranje boje, završna obrada. Tekstilni predmet se prethodno obrađuje kamiljim/bivoljim/krav-

ljim stajnjakom, zatim stipsom radi fiksiranja i razvijanja nijanse i konačno ekstraktom biljaka radi bojenja. Soli bakra, hroma, kalaja i gvožđa mogu se takođe koristiti kao močila radi modifikovanja nijanse. Kod bojenja prediva, sušenje se izvodi vešanjem prediva o bambusove motke na suncu a za ravnomerno prodiranje boje predivo se kontinualno pokreće u rastvoru boje. Nove biljne boje, metod bojenja i tkanine obrađene su bez hemikalija, deterdženata, bezopasne su, ekološke i imaju antialergijske, antiseptičke, antimikrobne i antikancerozne osobine.

Bojenje pamuka, jute, svile, akrila, vune, poliestra, poliamida bojama iz prirodnih izvora koristeći stipsu, bakar sulfat ili fero sulfat, kao močila, skorije su proučavali mnogi autori [43–45]. Uopšte uzev autori su opisali ohrabrujuće rezultate s obzirom na dubinu nijanse, ton i postojanosti. Međutim, postupci bojenja su uglavnom sa dva kupatila uključujući posebnu fazu močenja, što je prilično teško za izvođenje u savremenoj bojačnici. Takođe, prisutna je pojava nezadovoljavajućih svojstava postojanosti prirodnih boja, što se mora uzeti kao indikator potrebe za istraživanjem da bi se prevazišli ovi problemi. Iz tog razloga se kod nanošenja boja koriste različiti postupci močenja i naknadne obrade da bi se poboljšala svojstva postojanosti. Kao rezultat, dat je niz izmena receptura za bojenje i optimizacija uslova bojenja s obzirom na tip prirodne boje. Brojne varijacije biljnih izvora i procesa bojenja koje su predložene u literaturi čine da je uvođenje prirodnog bojenja u potpunom tehničkom procesu bojenja prilično teško. Brze promene trendova i mode i zahtev za dobrom postojanošću na različitim supstratima zahtevaju osnovnu bazu podataka koja opisuje moguće primene prirodnih boja, u protivnom mora da se vrši suviše rada na optimizaciji u svakoj bojačnici. Situacija je dovela do prilično kontroverzne diskusije o očekivanim prednostima koje rezultiraju iz buduće upotrebe prirodnih boja. Dok se neki eksperti usredsređuju na brojne teškoće koje bi mogle da ometaju uspešno uvođenje prirodnih boja u redovne procese bojenja [46], drugi se koncentrišu više na očekivane prednosti tehnologija koje se zasnivaju na održivim izvorima [47–48]. Uvođenje prirodnih boja u moderne postupke bojenja se onda može sagledati kao jedna faza kontinualnog razvoja bojenja tekstila i procesa završne obrade ka povećenom održivošću s obzirom na utrošak vode, hemikalija, energije... Kao rezultat upotrebe prirodnih proizvoda sa niskom toksičnošću, očekuje se ukupno smanjenje izlaganja štetnim hemikalijama kako tekstilnih radnika tako i onih koji nose takav tekstil. Sve dok prirodne boje ostanu hemijski nepromenjene, ispuštena kupatila za bojenje će se uklapati u prirodne puteve biorazgradnje.

Da bi se postigla delimična zamena sintetičkih boja prirodnim bojama, tehnički aspekti bojenja, definisani zahtevima moderne bojačnice treba da vode računa u isto vreme i o zahtevima proizvođača boje, npr. farmera (tabela 1).

Tabela 1. Glavni zahtevi za osnovnu grupu prirodnih boja
Table 1. Main requirements for the basic group of natural dyes

Poljoprivredni zahtevi	• Umereni zahtevi za proizvodnju i žetvu biljnog materijala • Lako rukovanje i skladiranje sirovina • Visok sadržaj boje • Laka ekstrakcija sa vodom
Zahtevi koje je definisala bojačnica	Jednostavan i brz proces bojenja, nema međufaze sušenja itd. • Bojenje u jednom kupatilu • Široki opseg nijansi koji se dobija od osnovne grupe briljantnih boja uključujući i tamne nijanse (crna) • Laka korekcija odstupanja dubine i tona boje • Prihvatljive osobine postojanosti • Upotrebljivost mašina za bojenje koje su sada u upotrebi • Uzimanje u obzir postojećih ograničenja kod otpadnih voda, npr. teški metali • Bez upotrebe močila na bazi soli Cu, Sn ili Cr • Biorazgradljivost boja u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda • Netoksične osobine boja i nealergijiski potencijal obojenog materijala • Utrošak hemikalija i energije isti ili niži od sadašnjih najsavremenijih sistema na bazi sintetičkih boja
Ekstrakcija boje i faze bojenja – zahtevi	• Poljoprivredna proizvodnja biljnog materijala Laka žetva i rukovanje Jednostavno skladiranje • Ekstrakcija vrućom vodom Bez dodavanja hemikalija Bez organskih rastvarača Zaostali biljni materijal za dalju upotrebu kao hrana za stoku ili đubrivo Vodeni rastvor boje Stvaranje čvrstog ili tečnog proizvoda za isporuku • Proces bojenja Bojenje u jednom kupatilu Tehnički zahtevi Otpadne vode sadrže minimum hemikalija – ispuštaju se u postrojenje za obradu otpadnih voda • Obojeni proizvod Širok izbor nijansi Prihvatljiva svojstva postojanosti

Polazeći od više od 50 različitih tipova biljaka, koje bi mogle da se koriste kao sirovine za ekstrakciju boja, napravljen je izbor obzirom na sledeće zahteve:

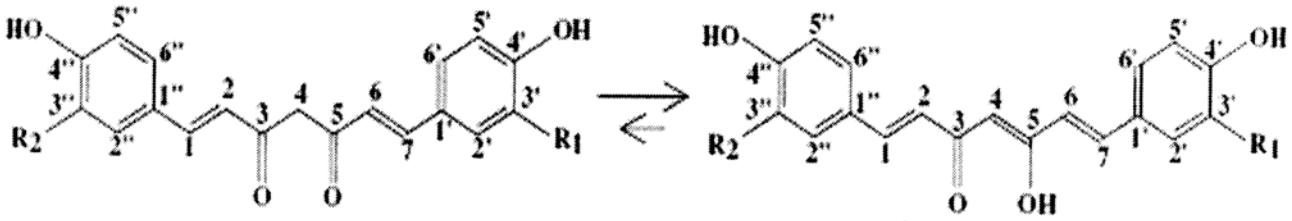
- proizvodnja biljnog materijala u dovoljnim količinama modernim poljoprivrednim metodama obuhvatajući jednostavne i ekološki čiste metode ekstrakcije za dobijanje boja,
- stvaranje pogodne klase boja koja se, po načinu primene, može uporediti sa klasama sintetičkih boja koje su sada u upotrebi.

STRUKTURA NEKIH PRIRODNIH BOJA I NAČINI VEZIVANJA ZA TEKSTIL

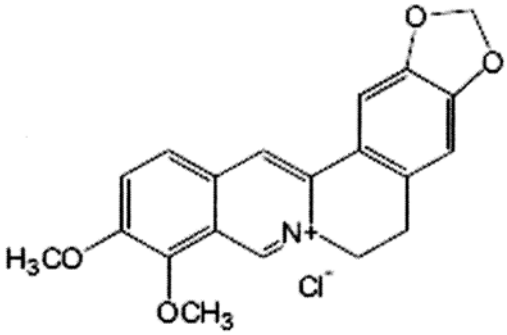
Kurkumin, obična netoksična prirodna boja koja se koristi za tekstil i hranu, daje i antimikrobna svojstva vuni. Anrimikrobna sposobnost vune obojene kurkuminom je polutrajnog karaktera, sa boljom postojanošću na pranje u uslovima domaćinstva, nego na izlaganje svetlu. Stopa inhibicije protiv *S. aureus* i *E. coli* je 45% i 30%, respektivno, posle 30 ciklusa pranja. Kurkumin (1,7–bis(4–hidroksi–3–metoksifenil)–1,6–heptadien–3,5–dion) (slika 1), je aktivni sastojak turmerike (*Curcuma longa L.*) koja se mnogo koristi kao sredstvo za bojenje hrane. Zove se C.I. prirodna žuta boja 3; Komiteti WHO (Svetske zdravstvene organizacije) i FAO (Organizacije za hranu i poljoprivredu) odobrili su ga kao aditiv za hranu [49–50].

Berberin, kao prirodna katjonska boja (slika 2), pokazuje značajan afinitet prema tkanini modifikovanoj anjonskim sredstvom. Berberin se može takođe koristiti za antimikrobne odrade kao prirodno sredstvo usled svojih karakteristika kao katjonske kvaternerne amonijumove soli. Nađeno je da je adsorpcija berberina na pamučnoj tkanini, prethodno obrađenoj anjonskim sredstvom, u mnogome povećana u poređenju sa neobrađenim uzorkom. Ako se berberin može naneti potpuno na podlogu on se koristi i za antimikrobne obrade kao prirodno sredstvo usled toga što je kvaternerna amonijumova so [51].

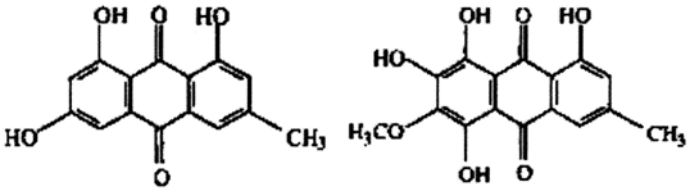
Emodin i dermocibin (slika 3), kao metal–kompleksne boje za vunene i poliamidne tkanine, preparativno su izolovani iz smeše antrahinona višestrukom tečno–tečnom metodom separacije [5].



Slika 1. Hemijska struktura kurkumina
Figure 1. Chemical structure of curcumin



Slika 2. Hemijska struktura berberin hlorida
Figure 2. Chemical structure of berberine chloride



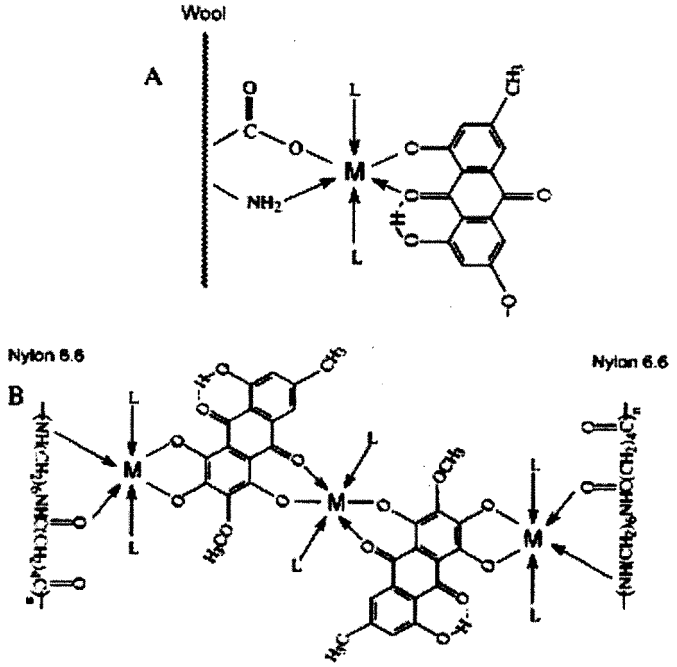
Slika 3. Struktura prirodnih antrakinona
Figure 3. Structure of the natural anthraquinones

U vlaknima su prisutni kompleksi metal–boja i (1:1 i 1:2), ali samo kompleksi 1:1 su u stanju da formiraju koordinativne veze između atoma metala i nukleofilnih grupa (NH_2 i COO–) u vuni, i NH i CO grupa u poliamidu. Formiranje koordinativnih veza kod poliamida zavisi od nukleofilnih osobina atoma azota i kiseonika u NH i CO grupama, slika 4. Atom sa jačom nukleofilnošću formira koordinativne veze sa kompleksom 1:1. Kompleks emodin–metal može se javiti kao organo–metalno sendvič jedinjenje sa π–vezama (slika 5) [5].

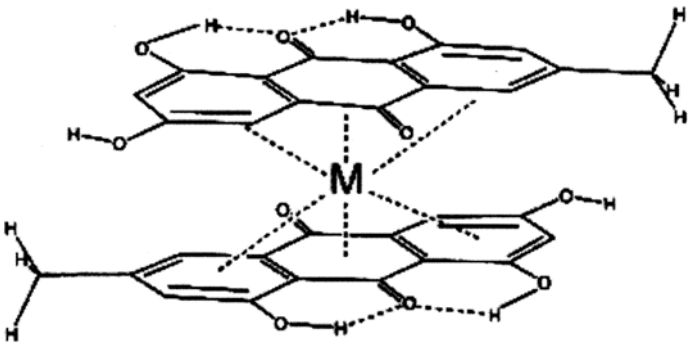
Glavna fenolna komponenta u vodonerastvorljivoj prirodnoj boji C.I. Natural Orange 2, dobijenoj iz crvenkasto obojenih delova u plodovima biljke *Mallotus philippinensis* (Kamala) je Rotlerin ($C_{30}H_{28}O_8$), kao što je prikazano na slici 6. Koristi se pri bojenju vunenih materijala.

ZAKLJUČAK

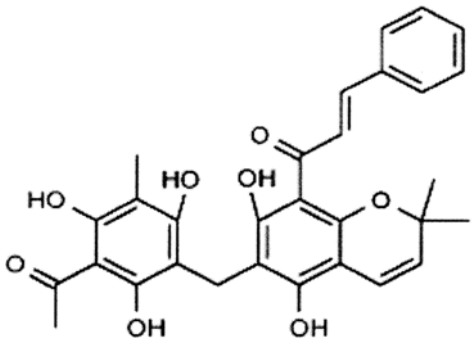
Boje koje potiču iz prirodnih izvora i mogu se upotrebiti u bojenju tekstila, predstavljaće važan faktor u budućnosti, kao konkurent konvencionalnim postupcima bojenja sintetičkim bojama. Razlozi su veoma značajni, a tiču se prvenstveno ekologije i zdravlja. Naime, tekstil,



Slika 4. (A) Koordinativne veze vuna–metal–emodin, (B) koordinativne veze poliamid–metal–dermocibin sa ponovljenom sekvencom dermocibin–metal. L = ligand, M = metal
Figure 4. (A) Wool–metal–emodin coordination linkages, (B) polyamide–metal–dermocybin coordination linkages with a repeated dermocybin–metal sequence. L = ligand, M = metal



Slika 5. Sendvič kompleks emodin–metal
Figure 5. Emodin–metal sandwich complex.



Slika 6. Molekulska struktura rotlerina
Figure 6. Molecular structure of rottlerin

kao predmet sa većim ili manjim stepenom "bliskosti sa kožom", može biti rizičan (alergije), dok se s druge strane klasično bojenje tekstila sintetičkim bojama karakteriše visokim zagađenjem okoline i visokim rizikom po zdravlje za osobe koje rukuju štetnim supstancama.

Brojne varijacije biljnih izvora i procesa bojenja predloženi u literaturi čine da je uvođenje prirodnog bojenja u potpunom i pravom tehničkom procesu bojenja prilično teško. Brze promene trendova i mode zahtevaju katalogizaciju i stvaranje baze podataka koja opisuje moguće primene prirodnih boja, u protivnom mora se dosta eksperimentisati na optimizaciji u svakoj bojačnici.

Da bi se smanjilo visoko zagađenje, koje karakteriše moderne procese bojenja tekstila, delimična zamena sintetičkih boja prirodnim bojama u proizvodnji tekstila može predstavljati strategiju za smanjenje rizika i zagađivača. Štaviše, mnoge sintetičke boje se klasifikuju kao toksične u dodiru sa kožom [52], a potrošači u EU traže bezbednije odevne predmete naročito za bebe i decu.

Upotreba prirodnih boja se često povezuje sa izrazima "slaba postojanost" i nanošenje sa dosta utroška radne snage. Rezultati istraživanja u svetu ukazuju da se može ustanoviti opšti postupak bojenja u jednom kupatilu sa raznim prirodnim bojama i da se mogu postići prihvatljive postojanosti na vuni i lanu. U zavisnosti od tipa boje, mogu se dobiti različita svojstva postojanosti dok neke boje pokazuju visok nivo postojanosti, na primer iz biljke broć, druge zahtevaju pažljiv izbor procesa bojenja da bi se dobile prihvatljive postojanosti, npr. iz biljke kanadski zlatni šib. Mogućnost korišćenja smeša boja i menjanje sastava močila omogućuje bojaču da postigne razne nijanse u procesu bojenja koje se mogu uporediti sa metodama koji se danas koriste. Takođe, zajednička primena boja i močila u istom kupatilu omogućuje bojaču da podesi dubinu nijanse i ton izborom sastava i količine boja i upotrebom određenih koncentracija i smeša močila. Takav postupak će poboljšati reproduktivnost bojenja u poređenju sa metodama sa prethodnim ili naknadnim močenjem koji su oba postupci u dva kupatila. Pored toga, takav proces dopušta korekciju ili fino podešavanje dubine nijanse i tona daljim dodavanjem boje ili močila u kupatilo za bojenje.

Za uspešno uvođenje prirodnih boja u tehničke procese bojenja treba da se ispune i dodatni organizacioni zahtevi:

- povećanje broja raspoloživih prirodnih boja sa prihvatljivom postojanošću pogodnih za postupak bojenja u jednom kupatilu
- formiranje efikasne organizacije isporučioca koji može da snabdeva bojačnice standardizovanim bojama konstantnog kvaliteta
- raspoloživost tehničkih informacija o upotrebi boja sakupljenih u tehničkom opisu koji je pogodan za bojačnice
- određivanje toksikoloških podataka s obzirom na ljude koji rade sa materijalima i nose obojene proizvode
- određivanje biorazgradljivosti proizvoda u otpadnoj vodi

LITERATURA

[1] T. Bechtold, A. Turcanu, E. Ganglberger, S. Geissler, Natural dyes in modern textile dyehouses – how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future?, Journal of Cleaner Production **11** (2003) 499–509

[2] H. Schweppe, Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis, Landsberg/Lech, (1992) str. 25

[3] G. Taylor, Natural dyes in textile applications, Rev Prog Coloration, **16** (1986) 53–61

[4] S. Ali, Revival of Natural Dyes in Asia, J Sac. Dyers Colour., **109** (1993) 13–14

[5] R. Raisanen, P. Nousiainen, P. Hynninen, Emodin and Dermocybin Natural Anthraquinones as High–Temperature Disperse Dyes for Polyester and Polyamide, Textile Res. J., **71** (2001) 922–927

[6] K. Hoiland, Garntarging med sopp. Historikk, Otiar **152** (1985) 3–4

[7] G. Taylor, Reds and Purples: from the Classical World to Pre–Conquest Britain, in "Textiles in Northern Archaeology", P. Walton and J.P. Wild, Eds.. NESAT III: Textile Symposium in York, North European Symposium for Archaeological Textiles. Monograph 3. IAP Archetype Publications. London. 1990. str. 37

[8] S. Grierson, D. Duff, R. Sinclair, The Colour and Fastness of Natural Dyes of the Scottish Highlands. J. Soc. Dyers Colour. **101** (1985) 220–228

[9] A. Hall, P. Tomlinson, Dyeplants from Viking York. Antiquity, **58** (1984) 58–60

[10] M. Gulrajani, Natural Dyes – Part I: Present Status of Natural Dyes, Colourage **46** (1999) 19–28

[11] K. Ramakrishna, Into the Golden Era of Natural and Vagetable Dyes, Colourage **46** (1999) 29–30

[12] N. Tennent, The Deterioration and Conservation of Dyed Historic Textiles, Rev. Prog. Coloration **16** (1986) 39–45

[13] S. Bhattacharya, A. Shah, Dyeing of Wool Fabric with Vegetable Dyes, Colourage **46** (1999) 47–52

[14] N. Sekar, Natural Colorants – an Introduction, Colourage **46** (1999) 57–60

[15] N. Sekar, Application of Natural Colourants to Textiles – Principles and Limitations, Colourage **46** (1999) 33–34

[16] V. Kumar, B. Bharati, Studies on Natural Dyes: Mangifera indica Bark, American Dyestuff Reporter, **87** (1998) 18–33

[17] J. Goodwin, A Dyer's Manual, Penguin Group, London, 1990, str. 29

[18] H. Deo, R. Paul, Int. Dyer. **188** (2003) 49–52

[19] H. Deo, R. Paul, Ind. J. Fibre Text. Res. **25** (2000) 152–156

[20] B. Lindman, S. Friberg, P. Kumar, K. Mittal, Handbook of Microemulsion Science and Technology, Marcel Dekker, New York, 1999, str. 1

[21] J. Feltwell, The Story of Silk, St. Martins Press, New York, 1991, str. 145

[22] U. Sewekow, Naturfarbstoffe in der heutigen Textilfarberei, Melliand Textilberichte, **5** (1995) 330–336

[23] U. Sewekow, Prirodna boje – alternativa sintetičkim bojama, Tekstil **43** (1994) 465–472

[24] H. Wickens, Natural dyes for spinners and weavers, BT Batsford Limited, London, 1990, str. 18

[25] A. Burnett, R. Thomson, Naturally occurring quinones. Part XV. Biogenesis of the anthraquinones in Rubia tinctorum L. (Madder). J. Chem. Soc. C, (1968) 2438–2441

[26] D. Lorenz, P. Lucker, G. Krumbiegel, W. Mennicke, N. Wetzelsberger, Pharmacokinetic studies of alizarin in man. Methods Find. Exp. Clin. Pharmacol. **7** (1985) 637–643

[27] J. Wouters, High performance liquid chromatography of anthraquinones. Stud. Conserv. **30** (1985) 119–128

[28] H. Sweppe, Identification of red madder and insect dyes by thin–layer chromatography, Historic Textile and Paper Materials 11. American Chemical Society, Washington D.C.. 1989, str. 189

[29] L. Angelini, L. Pistelli, P. Belloni, A. Bertoli, S. Panconesi, Rubia tinctorum a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays, Industrial Crops and Products **6** (1997) 303–311

[30] T. Tutin, V. Heywood, N. Burges, D. Moore, D. Valentine, S. Walters, D. Webb, Flora Europaea, vol. 5. Cambridge University Press, Cambridge, 1980, str. 476

[31] S. Pignatti, Flora d'Italia. 3. Voll. Edagricole, Bologna. SAS Institute, 1982, str. 63

[32] L. Angelini, Dyeing plants in Italy. "Forum Farberpflanzen 1999" Gulzower Fachgesprache, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gulzow, Germany, 1999, str. 209

[33] E. Batirov, M. Tadzhibaev, V. Malikov, Flavonoids of Reseda luteola, Chemistry of Natural Compounds **15** (1979) 643–644

[34] J. Wouters, N. Chirinos, Dye analysis of precolumbian Peruvian textiles with high–performance liquid chromatography and diode–array detection, Journal of the American Institute for Conservation **31** (1992) 237–/255

[35] E. Epstain, M. Nabors, B. Stowe, Origin of indigo of woad, Nature **216** (1967) 547–/549

[36] L. Angelini, A. Bertoli, S. Rolandelli, L. Pistelli, Agronomic potential of Reseda luteola L. as new crop for natural dyes in textiles production, Industrial Crops and Products **17** (2003) 199–/207

[37] T. Bechtold, A. Turcanu, S. Geissler, E. Ganglberger, Process balance and producl quality in the production of natural indigo from Polygonum tinctorium Ait. applying low–technology methods, Bioresource Technology **81** (2002) 171–177

[38] H. Schmidt,. Indigo – 100 Jahre industrielle Synthese, Chem. Unserer Zeit **31** (1997) 121–128

[39] H. Essl, Jeans–das blaue Phanomen (Teil 1), Textilveredlung **34** (1999) 26–31

[40] US patent 0053375, Microbiological Method of the Biosyntesis of Natural Blue Violet Colorants Violacein and Deoxyviolacein and the Utilization Thereof, 2004

[41] WO patent 072182, A Novel Method of Dyeing the Textile Article from Medicinally Rich Herbs, 2004

[42] R. Paul, C Solans, P. Erra, Study of a natural dye solubilisation in o/w microemulsions and its dyeing behaviour, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **253** (2005) 175–181

[43] H. Deo, B. Desai, Dyeing cotton and jute with tea as a natural dye, J Soc Dyers Color **115** (1999) 224–227

[44] K. Nishida, K. Kobayashi, Dyeing properties of natural dyes from vegetable sources: Part II, Am. Dyst. Rep., **81** (1992) 26–30

[45] U. Bruckner, S. Struckmeier, J. Dittrich, R. Reumann, Zur Echtheit von Farbungen mit ausgewahlten Naturfarbstoffen auf Synthesefasergeweben, Textilveredlung **32** (1997)112–115

[46] R. Smith, S. Wagner, Dyes and the environment: Is natural better?, Am. Dyest. Rep., **80** (1991) 32–43

[47] D. Hill, Is there a future for natural dyes? RevProg Color **27** (1997)18–25

[48] Regulation of the Austrian Ministry of Agriculture – Limitation of the emission released from textile finishing and textile treatment plants, Austrian BGBl, 207 Vienna, Austria, 1992.

[49] S. Hana, Y. Yanga, Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin, Dyes and Pigments **64** (2005) 157–161

[50] R. Singha, A. Jainb, S. Panwarb, D. Guptab, S. Kharea, Antimicrobial activity of some natural dyes, Dyes and Pigments **66** (2005) 99–102

[51] T.K. Kima, Y. A. Sonb, Effect of reactive anionic agent on dyeing of cellulosic fibers with a Berberine colorant Part 2: anionic agent treatment and antimicrobial activity of a Berberine dyeing, Dyes and Pigments **64** (2005) 85–89

[52] R. Anliker, G. Durig, D. Steinle, E. Moriconi, List of colorant to be classified as toxic. J.S.D.C. **104** (1988) 99–100

SUMMARY

TEXTILE DYEING BY DYESTUFFS OF NATURAL ORIGIN

(Review paper)

Miodrag Šmelcerović, Dragan Djordjević, Mile Novaković
Faculty of Technology, Leskovac, Serbia&Montenegro

The textile industry is one of the biggest industrial consumers of water, especially dyehouses which utilize synthetic dyes and other chemicals. Natural dyes are generally environmental friendly and have many advantages over synthetic dyes with respect to production and application. In recent years, there has been an interest in the application of these dyes due to their bio–degradability and higher compatibility with the environment. A review of previous work in the field of applying dyestufs of natural source as possible textile dyes is given. From an ecological viewpoint, the substitution of chemical dyes by 'natural products' in textile dyeing may be feasible and may represent not only a strategy to reduce risks and pollutants, but also an opportunity for new markets and new businesses which can develop from the inclusion of ecology in trade policy.

Key words: Natural dye • Textile • Dyeing • Ecology •

Ključne reči: Prirodna boja • Tekstil • Bojenje • Ekologija •