

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Valerija Ljubić

**Analiza svojstava celuloznih tekstilnih materijala
bojadisanih prirodnim bojilom životinjskog podrijetla
ekstrahiranim iz *Dactylopius coccus***

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Ane Sutlović. Dio istraživanja proveden je u tvornici Varteks d.d., Varaždin, u Laboratoriju za ispitivanje materijala u suradnji sa Šteficom Jović, dipl. ing. i Spomenkom Kanjir, dipl. ing. Rad je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Hipoteza i ciljevi rada.....	2
2. TEORETSKI DIO	3
2.1. Boja-bojilo-obojenost	3
2.2. Boja.....	3
2.3. Prirodna bojila.....	4
2.4. Štitaste uši – izvor prirodnog bojila grimiznog i purpurnog tona.....	7
2.5. Definiranje grimiznog i purpurnog tona	11
2.6. Grimiz i purpur u povijesti odjevanja	13
2.7. Analiza i primjena prirodnih košenil bojila	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	17
3.1. Izbor tekstilnog materijala.....	17
3.2. Prirodno bojilo košenil	17
3.3. Izbor soli metala (močila).....	17
3.4. Kemikalije	18
3.5. Instrumenti i uređaji	18
3.6. Metodika eksperimentalnog rada	22
3.6.1. Analiza vodenih otopina prirodnog košenil bojila	23
3.6.1.1. UV/VIS spektrofotometrijska analiza	23
3.6.1.2. FTIR-ATR spektrofotometrijska analiza	23
3.6.2. Analiza svojstava pamučnog materijala bojadisanog prirodnim bojilom košenil.....	23
3.6.2.1. Bojadisanje pamučnog materijala prirodnim košenil bojilom.....	23
3.6.2.2. Određivanje kolorističnih parametara obojadisanih uzoraka.....	24
3.6.2.3. Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka na pranje.....	25
3.6.2.4. Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka na umjetno osvjetljavanje	25
3.6.2.5. Određivanje UPF vrijednosti (Ultraviolet Protection Factor).....	25
3.6.3. Izrada karte obojadisanih uzoraka	26
3.6.4. Prijedlog primjene pamučnog materijala bojadisanog prirodnim košenil bojilima	26

4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Analiza vodenih otopina prirodnog bojila košenil	27
4.1.1. UV/VIS spektrofotometrijska analiza	27
4.1.2. FTIR-ATR spektrofotometrijska analiza	29
4.2. Analiza svojstava pamučnog materijala bojadisanog prirodnim bojilom košenil	30
4.2.1. Utjecaj pH na iscrpljenje prirodnog bojila košenil na pamučni materijal	30
4.2.2. Utjecaj koncentracije bojila na kolorističke parametre obojenja.....	36
4.2.3. Utjecaj dodatka elektrolita na iscrpljene košenil bojila	37
4.2.4. Utjecaj predobrade tekstilnog materijala solima metala na kolorističke parametre obojenog materijala	41
4.2.5. Postojanost obojenja tekstilnih pamučnih materijala bojadisanih košenil bojilom.....	46
4.2.6. UPF vrijednosti (Ultraviolet Protection Factor)	48
5. ZAKLJUČCI	50
6. ZAHVALE	51
7. POPIS LITERATURE	52
8. SAŽETAK	52
9. SUMMARY	57
10. ŽIVOTOPIS	58
11. PRILOZI	
11.1. Karta obojadisanih uzoraka	
11.2. Prijedlog primjene pamučnog materijala bojadisanog prirodnim košenil bojilom	

1. UVOD

Prema definiciji međunarodne udruge bojadisara i kolorista (The Society of Dyers and Colourists) prirodna bojila su bojila i pigmenti dobiveni iz životinjskog, biljnog ili mineralnog izvora uz minimalno tretiranje kemikalijama [1]. Ova definicija dobro ukazuje na vrijednost primjene prirodnih bojila u području očuvanje baštine, humano-ekološkog značaja, turističko-ekonomskog značaja, pozitivnog učinka na zdravlje, inhibicije rasta nekih patogenih bakterija, pružanja povećane zaštite od UV zračenja i dr. Obzirom na navedene prednosti jasna je primjena prirodnih bojila u području prehrambene i farmaceutske industrije te medicine i turizma [2].

Primjena prirodnih bojila za bojanje tekstila bila je temelj do sredine 19. stoljeća kada engleski kemičar Wiliam Henry Perkin, tragajući za lijekom protiv malarije, slučajno otkriva prvu sirovinu za sintetskoj bojilo - muvein (anilinsko bazno bojilo). Godine 1856., u dobi od 18 godina, Perkin patentira svoje otkriće te se nadalje razvijaju sintetska bojila koja iz upotrebe istiskuju prirodna bojila [2]. Na području Hrvatske su do početka 20. stoljeća anilinska bojila u potpunosti zamijenila prirodna biljna bojila što je značilo i promjenu kolorita nošnji, pa su etnolozi i drugi autoriteti često dizali glas protiv kvarenja tradicionalnog obrasca odijevanja, okomljujući se na „šareni neukus drečavih industrijskih boja“ [2].

Povijesno gledano, najskuplja i najcjenjenija bojila bila su grimiz i purpur koja su se dobivala iz žlijezda morskih puževa volaka (*Murexbrandaris* i *Murextrunculus*) te štitastih uši (*Dactylopius coccus*) [2]. Bojilo koje se dobivalo od ovog insekta je čuveni košenil, s kojim se vuna uz prethodno namakanje u alaunu mogla bojadisati u grimizno crveni ton. U špilji Adousta u Francuskoj nađena je zdjela u kojoj su se nalazila košenilom bojadisana tekstilna vlakna zajedno s ostacima ječma, mesa i košenila [2]. Nesumnjivo je košenil služio kao medicinski ili magijski dodatak. Košenil je na Mediteranu poznat i kao Venecijanski skarlet, koji je 1464. godine papa Pavao II definirao kao kardinalsku boju [2].

Dosadašnji znanstveno-istraživački rad u području analize i optimiranja primjene prirodnih bojila na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu u Zavodu za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju temelji se primjeni prirodnih biljnih bojila, dokazivanju ekstrahiranih spojeva i analizi njihovih svojstava [2]. Navedena istraživanja rezultirala su suradnjom na području etnologije, restauracije tekstila, primijenjene umjetnosti i dr. te svakako ukazuju na interdisciplinarnost ovog područja [2]. Istraživanja provedena u ovom radu predstavljaju iznimno važan korak u primjeni suvremenih analitičkih metoda i optimiranju mogućnosti primjene bojila životinjskog podrijetla.

1.1. Hipoteza i ciljevi rada

Hipoteza rada

Prirodna košenil bojila životinjskog podrijetla ekstrahirana iz *Dactylopius coccus* mogu se koristiti za bojadisanje celuloznih tekstilnih materijala purpurnog tona uz dobivanje dobrih uporabnih postojanosti te poboljšanog svojstva zaštite od Sunčevog zračenja (UPF vrijednost).

Ciljevi rada

- Spektrofotometrijski analizirati vodenu otopinu bojila košenil.
- FTIR-ATR spektrofotometrijom provesti analizu funkcionalnih skupina košenil bojila.

- Proces bojadisanja pamučnog materijala prirodnim košenil bojilom provesti uz optimiranje procesnih parametara: pH, vrijeme i temperatura procesa bojadisanja, koncentracija bojila, dodatak elektrolita, predobrada tekstila solima metala.
- Odrediti kolorističke parametre obojadisanih uzoraka prema CIEL*a*b* sustavu.
- Odrediti uporabnu postojanost dobivenih obojenja (na pranje i svjetlo).
- Analizirati promjenu UPF vrijednosti prije i nakon bojadisanja.

- Izraditi kartu obojanih uzoraka.

- Predložiti moguću primjenu pamučnog materijala bojadisanog prirodnim bojilima u ovisnosti o dobivenim svojstvima.

2. TEORETSKI DIO

2.1. Boja-bojilo-obojenost

Još od pretpovijesnih vremena čovjek je nastojao pronaći način kako utjecati na svijet oko sebe, kako ga promijeniti i prilagoditi vlastitim potrebama. Jedan od tih načina bio je obojiti ga. Bilo da su se boje koristile u magijske, umjetničke ili sasvim praktične svrhe, one su ljude uvijek fascinirale svojim bezbrojnim mogućnostima promjene okoline. Kad je riječ o bojama važno je spomenuti i bojilo. Prema opće prihvaćenoj definiciji bojila su organske tvari koje se upotrebljavaju za bojadisanje tekstila, plastičnih masa, živežnih namirnica, farmaceutskih preparata i sl. u obliku otopina u vodi, alkoholu, mastima, kiselinama ili lužinama [3]. Bojila dijelimo na organska i anorganska. Svaka od ovih skupina dijeli se na prirodna i umjetna bojila [2].

2.2. Boja

Boje su dio našeg svakidašnjeg života. One nas upozoravaju na opasnost, njima možemo iskazati emocije ili organizirati prostor koji nas okružuje. Boje postoje u svim područjima života: u prirodi, prometu, arhitekturi, modi, reklamama, hrani, umjetnosti i sl. One često imaju ulogu u označavanju, klasifikaciji, uvođenju reda, razlikovanju i povezivanju, suprotstavljanju i hijerarhizaciji. Boje su također sredstvo za izražavanje društvenog identiteta. Od davnina je boja igrala važnu ulogu u stvaranju različitih kodova za raspoznavanje čije je značenje u danas aktualno u društvenom, političkom i vjerskom kontekstu [2].

Boja čini objekt atraktivnim i daje promatraču doživljaj zadovoljstva. Postoje različita tumačenja i definiranja boje. S kemijskog gledišta boja se pripisuje svojstvu kemijske strukture nekog spoja (bojila, pigmenta). Fizičari boju pripisuju apsorpcijskom i emisijskom spektru svjetla nekog objekta, a psihološki je to kompleksni proces od primljenih nervnih signala u mozgu. Umjetnici i ostali su podijelili boje prema senzibilnosti na vruće (žuta i crvena) i hladne (zelena i plava) [4]. U marketinškom smislu, boja je jedan od presudnih faktora distribucije nekog predmeta. No, uza sve mnogostrukosti vezane uz pojam boje, definicija boje je jedinstvena i ona glasi: boja je isključivo psihofizički osjet induciran svjetlom, odnosno osjet koji u oku izaziva svjetlost emitirana iz nekog izvora svjetlosti i reflektiranu s neke obojene površine. Ljudsko oko percipira elektromagnetsko zračenje samo u rasponu od 380 nm do 750 nm i svaku pojedinu valnu duljinu iz tog raspona doživljava kao određenu boju. Taj mali dio elektromagnetskog zračenja naziva se vidljivi dio spektra [4].

U spektru sunčevog svjetla zastupljene su sve spektralne boje u idealnim odnosima, a njihov zbir predstavlja „bijelo“ svjetlo. Ukoliko se apsorbira ukupno upadno svjetlo doživljaj je crno, a pri selektivnoj apsorpciji svjetla vidimo boje. Elektromagnetski impuls reflektiranog dijela svjetlosti dolazi do ljudskog oka i prenosi se do receptora u mozgu čija je funkcija stvaranje doživljaja boje [4].

Da je boja zaista psihofizički doživljaj dokazuje činjenica da isti fizički podražaj (ista valna duljina) kod različiti ljudi izaziva različite osjete (doživljaje) boje. Za doživljaj boje potrebna su tri uvjeta: izvor svjetla koji je potreban za pobuđivanje osjeta vida, osjet vida gledatelja (čovjeka) i njegov vizualni sustav, objekt koji se promatra i njegove osobine koje moduliraju svjetlost (svojstva apsorpcije, refleksije i transmisije svjetla). Ukoliko izostane jedan od navedenih osnovnih preuvjeta, nema doživljaja boje [5].

Standardizirani sustavi za mjerenje i određivanje boje potrebni su jer je, u većini slučajeva, boja presudan faktor proizvodnje i kasnije distribucije nekog proizvoda. No, za razliku od karakteristika, kao primjerice dimenzijske veličine, koje su egzaktne i ostaju konstantne uz konstantne uvjete, boja ovisi o nizu objektivnih, ali i subjektivnih čimbenika, što znatno otežava njeno egzaktno mjerenje. Promjena bilo kojeg od navedenih čimbenika uzrokovat će promjenu doživljaja boje kod promatrača. Sve te činjenice treba uzeti u obzir kada se govori o neophodnosti standardiziranih sustava za egzaktno određivanje boje, odnosno, potrebno je točno definirati koliko su raspoloživi sustavi pouzdani u realnom sagledavanju problema i koliko uzimaju u obzir subjektivnu prirodu boje [2].

2.3. Prirodna bojila

Prirodna bojila mogu se klasificirati prema podrijetlu (iz biljaka, životinja, minerala), tonu, bojadisarskim svojstvima, kemijskoj građi, ili područjima primjene (prehrambena industrija, farmaceutska industrija, tekstilna industrija i dr.) [6 - 10].

Boje mineralnog podrijetla koriste se još od doba egipatskih faraona. U brončano doba u Egiptu su se koristili lapis lazuli i azurit za modru boju, a malahit za zelenu. U kasnijim su se razdobljima rabili i mnogi drugi minerali poput auripigmenta i realgara za proizvodnju žute, a cinobera za dobivanje crvene boje. Ovi su se pigmenti usitnjavali, ispirali i puštali sedimentirati, a zatim miješali s određenim vezivima i rabili u slikarstvu. Čovjek je razmjerno rano došao do otkrića da lišajevi, lišće, cvjetovi, bobice ili kora drveća oboje vodu u koju padnu, posebno ako je ta voda vruća, što pomaže izlučivanju boje. Tom obojenom vodom pokušavali su bojadisati odjeću. Biljke koje su se koristile za bojadisavanje tekstila su korijen broća koji je davao crvenu boju, brazilsko drvo čija se piljevina smočila te je počela izlučivati

crvenu boju i kana čije se lišće mrvilo u prah. Za plavu boju koristio se indigo [2, 7, 11]. Boja se dobivala od svježih listova koji su se močili u vodi, fermentirali i na taj način pretvorili u plavu boju koja se dodatnom obradom luga od pepela oblikovala u pogače, sušila te usitnjavala. Najpoznatiji izvor žute boje bio je šafran i to nadzemni dio biljke koji se koristio za proizvodnju ove boje. Uz šafran, za intenzivnu žutu koristila se kurkuma čiji se podanek kuhao, sušio, usitnjavao. Boje životinjskog podrijetla dobivale su se od puža volka i košenilske uši. Žlijezda volka davala je purpurnu boju, a dobivala se rabijanjem školjke da bi se došlo do žlijezde koja sadrži pigment. Košenilska uš davala je grimiznu boju, a dobivala se branjem i sušenjem insekata koji bi se nakon obrade usitnili i kao takvi koristili za daljnje bojadisanje [2, 7, 11].

Obzirom na bojadisarska svojstva, većinu prirodnih bojila ubrajamo u kiselo močilska bojila, neka u redukcijaska, a rjeđe u skupinu supstantivnih i baznih bojila [1, 6, 7]. Močilska bojila kompleksiranjem s metalnim solima (močilima) daju različita obojenja, te se kaže da ova bojila imaju poligenetska svojstva. Kao močilo najčešće se koriste soli aluminijska, bakra, željeza i kositra. Ova bojila najčešće se koriste za proteinska vlakna uz: prethodno močenje vlakana (prije bojadisanja), istovremeno močenje i bojadisanje (zajedno s bojilom) ili naknadno močenje (nakon bojadisanja). Često korišteni izvor ovih bojila su broć (*Rubia tinctorum*), kukac košenil (*Dactylopius coccus*), kao i sve biljke iz kojih se mogu dobiti najviše korištena močilska bojila - flavonoidna bojila [12 – 17, 18]. Druga važna skupina prirodnih tekstilnih prirodnih bojila su u vodi netopiva redukcijaska bojila, koja se prije bojadisanja dodatkom redukcijaskog sredstva i alkalije prevode u topivi oblik. Najpoznatiji predstavnici ove skupine su indigo i purpurno 6,6'-dibromindigo bojilo dobiveno iz morskih puževa volaka (bodljikavi (*Murex brandaris*) i kvrgavi (*Murex trunculus*)) [7, 19 - 21]. Među najznačajnija supstantivna prirodna bojila spadaju kurkuma ili žuti korijen (*Curcuma longa*, sastojak currya) i kora ili korijen obične žutike (*Berberis vulgaris*) [7, 22 - 24].

Nejasno je kako je nastao relativno kompliciran proces bojanja, ali po svemu sudeći to je rezultat slučajnog bojenja odjeće bobičastim voćem čiji sok je obojan. Sljedeći korak bio je istražiti prirodu i pronaći materijale koji su davali briljantna i postojana bojila s kojima su ukrašavali odjeću [11]. Bojila su se mogla dobiti iz materijala s kojim se čovjek susretao u prirodi. To međutim, nije bilo jednostavno. Rijetki su primjeri bojila koje se u prirodi nalaze u takvom obliku da se odmah mogu upotrijebiti. To je moguće sa zemljanim bojilima žutim okerom, narančastocrvenom ili bijelom glinom. Zemlja bi se usitnila i pomiješala s tekućinom pa bi se kao gusti sloj nanijela na podlogu: kamen, drvo, platno ili kožu. Zemljanim se bojama u ritualne svrhe i danas ukrašavaju pripadnici nekih australskih i afričkih plemena. Pojedini su se minerali također mogli upotrijebiti kao pigment. Kod ostalih je bojila bilo potrebno veliko iskustvo i vrijeme da pojedinac otkrije kako pripremiti bojilo koje je postojano i može se upotrijebiti za bojenje tkanina, drvenih predmeta, umjetnina, stambenog prostora i

sl. [23].

Mnogim eksperimentima ustanovilo se da su pojedina bojila topiva u vodi, dok druga nisu, stoga se tkanina prije bojenja morala posebno prirediti. Većina prirodnih organskih bojila ne može se vezati za tkaninu bez fiksira ili močila. U tu su se svrhu koristile lužnate ili kisele tvari, što je zavisilo o vrsti bojila i nijanse koja se željela postići. Izbor močila za tkanine životinjskog podrijetla, a to su uglavnom vuna i svila, razlikovao se od onoga podesnog za biljne materijale – lan, konoplju i pamuk. Od lužina obično se koristio urin ili lug od pepela, a od kiselina sokovi citrusa i kiselih bobica. Tkanina se prvo potopila u močilo, iako se fiksir mogao i dodati u boju u postupku bojenja ili se koristio nakon bojenja. U kasnijim razdobljima kao močila se najčešće rabe stipsa (kalijev aluminij sulfat), odnosno metalne soli željeza, bakra i kositra. U stipsu se dodavao vinski kamen kako bi boji pojačao sjaj. S obzirom na željeni ton boje, tkanine su se uranjale u otopinu bojila nekoliko puta i sušile na zraku, pa je cijeli postupak znao potrajati od nekoliko dana do više mjeseci. Samo je bojadisanje trebalo izvesti vrlo pažljivo, jer su o tome ovisile jednoličnost nijanse i postojanost boje, pa je samim time bila osigurana kvaliteta obojene tkanine [11]. U postupku bojadisanja velika se važnost polagala na magijsku komponentu. Tkanina se nije uvijek bojadisala onako kako se željelo te se na samo bojenje gledalo kao na neku vrstu mistične djelatnosti. Naime uvijek je postojao rizik da nešto krene po zlu, pa se začas cijeli postupak mogao upropastiti. Osobe koje su znale uspješno bojadisati vlakno, obično su bile spretne i u drugim vještinama [25]. U prošlosti su bojadisari bili i ljekari, travari, jer su poznavali ljekovite bilje i liječili ljude. Često su upravo ljekovite biljke bile ujedno i biljke koje su se koristile u postupku bojadisanja. I bojadisanjem i liječenjem bavile su se starije žene, čije su iskustvo te moralna i seksualna čistoća jamčili dobar ishod postupka. Za vrijeme bojenja morala su se poštivati određena magijska pravila, poput šutnje, ili se pričalo o događajima vezanima uz boju koja se željela postići. Tako se, primjerice, ako se bojilo u crvenu boju, pričalo o velikim bitkama s puno krvavih detalja. Magijski su postupci vezani uz bojenje zabilježeni i u novije doba u mnogim krajevima svijeta. U nekim se slučajevima napominje kako žena prije bojadisanja ne smije biti s mužem tjedan dana. Vjerovalo se da u slučaju nepoštivanja tradicije, bojenje neće uspjeti ili će se ukućanima dogoditi neko drugo zlo [25].

Prirodni pigmenti poput zemlje i željeznih oksida bili su poznati još u rano doba ljudske povijesti. Arheolozi su u Zambiji na lokalitetu Twin Rivers pronašli dokaze o mogućem korištenju boje u estetske ili magijske svrhe, poput ukrašavanja tijela, stare oko 200.000 godina. Oni pokazuju da su već tada bili poznati zemljani pigmenti i alat za njihovo obrađivanje [2]. Povijest proizvodnje bojila za bojenje biljnih i životinjskih vlakana stara je barem 5.000 godina. Tolika je naime starost arheoloških nalaza boja pronađenih na ostacima tekstila i kože iz Mezopotamije te sjevernih krajeva Sirije i Egipta. Zapisi antičkih pisaca: Plinija, Herodota i Konstantina Porfirogeneta, govore o uporabi određenih biljaka i životinja

za dobivanje boje. U antičkoj Grčkoj i Rimu bojenje je bilo državni monopol, ali i privatne su osobe mogle kupiti licenciju za bojenje i baviti se tim poslom. U Palestini i Siriji bojadisari su bili koncentrirani u pojedinim gradovima [2].

Prirodna bojila koristili su se do polovice 19. stoljeća. Tada su sve učestaliji pokusi kemičara doveli do otkrića sintetskih bojila koje su se sve više koristila zbog jeftinije proizvodnje i jednostavnije uporabe. Od početka 20. stoljeća gotovo sva bojila: u građevinarstvu, prehrambenoj i tekstilnoj industriji proizvode se u kemijskim laboratorijima. Trebalo je proći sto godina uporabe sintetskih boja da bi se ustanovile njihove negativne osobine. Mnoge su tvari koje su se koristile u proizvodnji umjetnih boja otrovne pa mogu izazvati različite zdravstvene tegobe kod ljudi i životinja: od kožnih alergija, iritacije dišnih puteva, do bolesti organa za metabolizam; za neke je boje dokazano da su kancerogene. Stoga se u posljednje vrijeme pokušavaju pronaći zdrave alternative opasnim kemikalijama korištenima u proizvodnji boja, osobito u okviru prehrambene industrije te industrije igračkaka. Prirodna bojila izazivaju daleko manje alergija i opasnosti po ljudski rod, pa je njihova uporaba u uzlaznoj putanji [2, 26].

2.4. Štitaste uši – izvor prirodnog bojila grimiznog i purpurnog tona

Štitaste uši (*Coccoidea*) su biljni paraziti koji žive pod pokrovom načinjenim od vlastite voštane izlučevine ili su sakriveni pod tkivom biljke [27]. Unutar ove skupine insekata nalaze se košenilska uš (*Dactylopius coccus*), poljska košenilska uš (*Porphyrophora polonica*), armenska košenilska uš (*Porpyrophora hameli*), te kermes (*kermes vermilio*). Od svih navedenih vrsta dobivaju se košenilska bojila koja su životinjskog podrijetla. Boja dobivena na tekstilu je uglavnom ista, iako se količina obojenog pigmenta u raznim insektima razlikuje [11].

Parazit od kojega se dobiva čuvena boja karmin ili košenil, zove se košenilska uš (*Dactylopius coccus*) (sl. 1.). Uš se hrani sokom iz plosnatih članaka kaktusa poznatog pod nazivom opuncija ili indijska smokva. U srednjoj Americi ovaj kaktus zovu *nopal* [28].



Slika 1. *Dactylopius coccus*, košenilske uši [29]

Uzgoj košenila nije nimalo jednostavan, jer insektima pogoduje samo planinska klima s ne prehladnim vremenskim ciklusima te malom količinom vlage. Mjesto koje košenilskoj uši najviše pogoduje su tropska i subtropskim područjima Meksika i Srednje Amerike te u zemaljama sjevernih Anda u Južnoj Americi [2, 30]. Košenilske uši imaju mekano tijelo, ravnog i ovalnog oblika, a hrane se vlagom i hranjivim tvarima kaktusa [31]. Insekt se razvija iz jajašca uši koje s vremenom postanu ličinke. One za vrijeme rasta sišu sok biljke, a za kaktus se prihvaćaju bjeličastom voštanom masom koja ih štiti od isušivanja i napada drugih insekata (sl. 2a.). Tako su košenilske uši bijele ili sive boje izvana, a tijelo kukaca i njegove ličinke proizvodi crveni pigment koji čini unutrašnjost insekta tamnoljubičastim. Taj crveni sok neprijatan je gušterima i drugim napadačima (sl. 2b.) [2]. Odrasli mužjaci se razlikuju od ženki prema tome što imaju krila i manje su veličine od ženki koje su duge oko 5 mm [31].



a. Bjeličasta voštana masa košenilske uš [32]

b. Sok koji izlučuje košenilska uš [33]

Slika 2. Uzgoj košenilskih uši opuncija kaktusu

Postoje dvije metode uzgoja košenil uši: tradicionalni i kontrolirani. Na tradicionalan način, košenil uši se uzgajaju sadnjom zaraženih kaktus jastučića ili namjernim širenjem zaraze postojećih kaktusa sa košenil ušima i beru se ručno. Kontrolirana metoda uključuje korištenje malih košara koje se nazivaju „zapotec“ gnijezda (sl. 3.) i koja su postavljena na domaćina, kaktusa. Košare sadrže čiste, plodne ženke koje napuštaju gnijezda i naseljavaju se na kaktusu gdje čekaju oplodnju mužjaka. U oba slučaja košenil uši moraju biti zaštićene od grabežljivaca, hladnoće i kiše [31].



Slika 3. „Zapotec“ gnijezda s pričvršćena na kaktuse [34]

Kompletan ciklus traje 3 mjeseca tokom kojih se kaktusi čuvaju pri konstantnoj temperaturi od 27 °C. Nakon što završi ciklus, novi naraštaji spremni su za ponovni početak ciklusa ili bivaju osušeni za proizvodnju bojila [31]. Kad narastu do optimalne veličine, ženke košenilske uši i ličinke ubijaju se vrelom vodom, nakon čega ih suše na suncu ili u pećima. Sušenjem se težina insekata smanjuje za 30 posto, kad su spremni za tržište. Za proizvodnju jednog kilograma košenila potrebno je 155 000 insekata [2]. Dobiveno bojilo od ličinki košenila prokuhava se u vodi, potom se procijedi kako bi se eliminirale sitne čestice i nečistoće da bi kod naknadnog bojadisanja pređa i tkanina bila jednoliko obojena (sl. 4.) [31]. Košenil je korišten nakon otkrića Amerike do oko 1870. U Europu je bio uvezen po prvi put u 1518., nedugo nakon otkrića Meksika [2]. Nakon 1585., kao bojilo se spominje više puta u priručnicima za bojadisare u Velikoj Britaniji, Njemačkoj i Nizozemskoj, a pojavila se i u rukopisima pisanim u Amsterdamu i Leidenu. Meksikanci su koristili bojilo iz ovih ušiju još od davnih vremena, osobito za dobivanje bojila (sl. 4.). Inke su također koristili bojilo; postoje mnoge tkanine starih Inka obojene u svijetle crvene boje. Također, poznavali su da alaun (kalijev alumunijev sulfat dodekahidrat) može služiti kao močilo [11].



Atraktivna crvena boja odjeće pripadnika starih indijanskih civilizacija Asteka i Maja, zadivila je španjolske osvajače kad su krajem 15. stoljeća stupili na američko tlo. Međutim, način dobivanja boje dugo im je ostao tajnom. Podanici državnica Meksičkog zaljeva plaćali su svome vladaru godišnji porez vrećama punim sitim granula. Smatrajući ta zrnca sjemenkama neke tropske biljke, Španjolci su ih nazvali *grana cochinilla* ili samo *grana* (zrnje). Kad su kasnije doznali stvarno podrijetlo boje, i dalje su rabili stvarni naziv, pogotovo zato što su željeli sačuvati tajnu njezina dobivanja. Košenil je postao važan španjolski izvozni artikl u brojne europske zemlje, pa je čak prodavan i američkim kolonistima. Davao je kvalitetnije i jeftinije crveno bojilo nego što je bila ona koja se proizvodila u Europi u 16. stoljeću [28].

Oaxaca je meksička pokrajina na jugu države gdje postoje najbolji uvjeti za uzgoj košenila. Iz te pokrajine kroz tri stoljeća španjolske vladavine, a i nakon osamostaljenja Meksika 1821. godine, izvozila se najveća količina bojila. Englezi i Francuzi stoljećima su pokušavali otkriti podrijetlo košenila i prokrijumčariti ga u Europu, odnosno u svoje kolonije. Izvedeno je više bezuspješnih pokušaja, paraziti su naime, i nakon uspješno izvedene krađe, vrlo teško podnosili dug put brodom i nestašicu vode, pa su redovno ugibali [28]. Konačno je 1777. godine košenil iz Meksika uspio prokrijumčariti Francuz Nicolas – Joseph Thiery de Menonville. Plantaža nopala podignuta je na području francuske kolonije Santo Domingo na Haitiju, ali klimatski uvjeti s jakim kišama nisu odgovarali insektima. Thiery je ipak zaslužan za širenje košenila u druge tropske krajeve, jer su, prema njegovim bilješkama, prijatelji 1789. godine objavili knjižicu s detaljnim uputama o uzgoju. Prijenos indijske smokve u mediteranske krajeve Europe nije imao željeni učinak na proizvodnju crvene boje, jer se stanovništvo oduševilo ukusnim plodovima tog kaktusa pa nije željelo zbog parazitskih ušiju ostati bez njih, stoga je mjesto za uzgoj košenila trebalo potražiti drugdje [28].

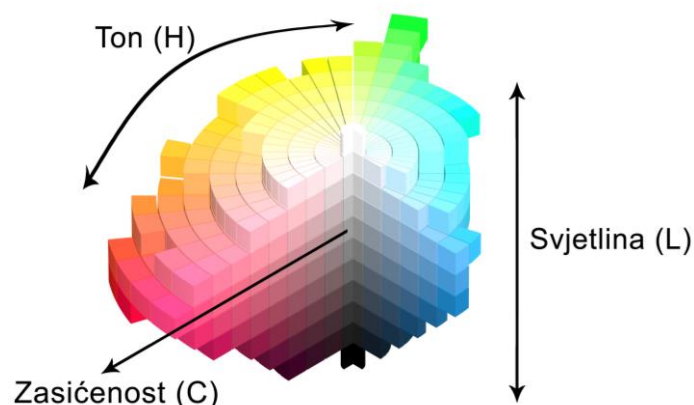
Slika 4. Proces bojadisanja prirodnim bojilom košenil [35]

Početak 19. stoljeća Kanarski su otoci postali najveći proizvođači te boje. U drugoj polovici 19. stoljeća potreba za košenilom jako se smanjila zbog pronalaska sintetičkih prehrambenih i tekstilnih bojila. Tijekom 20. stoljeća proizvodnja je gotovo sasvim zamrla. No posljednjih je godina ponovno ojačala kao odgovor na sve veću kritiku liječnika i nutricionista protiv umjetnih bojila. Košenil se danas koristi za bojenje hrane: od kobasica i hrenovki, do voćnih sokova, džemova, sladoleda do žvakaćih guma, kako bi se ovim proizvodima dodavanjem crvene boje pojačala privlačnost. U kozmetici se rabi u proizvodnji ruževa. Također koristi se i za uljane boje, akvarel i razne pigmente. Mnogi ne znaju da se pod aditivom E-120, kojega ima u brojnim proizvodima prehrambene i kozmetičke industrije, krije upravo košenil. Nakon Meksika, Gvatemale i Kanarskih otoka, gdje se košenil uzgaja stoljećima, danas je najveći izvoznik postao Peru [2, 11].

2.5. Definiranje grimiznog i purpurnog tona

Riječi purpur i grimiz obično znače purpurnu i grimiznu tkaninu odnosno bojilo, tvar kojom je tkanina bila obojadisana da bi bila purpurna ili grimizna. Purpur i grimiz su dva različita tona boje. Obje se boje definiraju kao crvene. Međutim, grimizna je izrazito jarko crvena, a purpurna je više ljubičasta i smeđa nego crvena. Boja purpurnih tkanina razlikovala se udjelom crvene i plave boje. U svim europskim jezicima grimiz je bio jedna boja, a purpur druga. Jedino su se u hrvatskom te riječi izjednačile onda kada purpura više nije bilo. Grimiz, također skup i cijenjen, bio je dobra zamjena za purpur. Tom je zamjenom grimiz dobio značenje koje je imao purpur [20].

Boja u svakodnevnom životu ima višestruko značenje, a svi pokušaji definiranja tog fenomena rezultirali su nedorečenim, raznorodnim definicijama koje još uvijek u potpunosti ne daju jasnu sliku fenomena boje. Uza svu višestrukost, nedorečenost, nejasnost u definicijama vezanim uz pojam boje, jedno je jasno: ako boju možemo doživjeti samo našom vizualnom percepcijom, tada je boja isključivo subjektivni, optički fenomen pojedinog promatrača. Da bi se boja mogla definirati, trebaju se odrediti psihofizički parametri za doživljaj boje. Ovim postupkom bavi se metrika boje. Osnova bojene metrike je mjerenje boje (kolorimetrija) -svakom obojenom doživljaju, kao kvaliteti, pridružiti parametre potrebne za njegovu jednoznačnu karakterizaciju. Ovo podrazumijeva točno i precizno vrednovanje boje, njezinu točnu reprodukciju i točno preciziranje razlika u boji. David Katz uveo je ocjenjivanje kvalitete i dimenzije boje [5]. Ako se usporede različiti obojeni uzorci, na osnovnim subjektivnim perceptualnim karakteristikama, među njima će se utvrditi razlike u samo tri parametra. To su: ton (eng. hue - H), svjetlina (eng. lightness – L) i zasićenost (kromatičnost, eng. chroma – C) To su dimenzije boje, odnosno psihološki atributi boje (sl. 5.) [5].

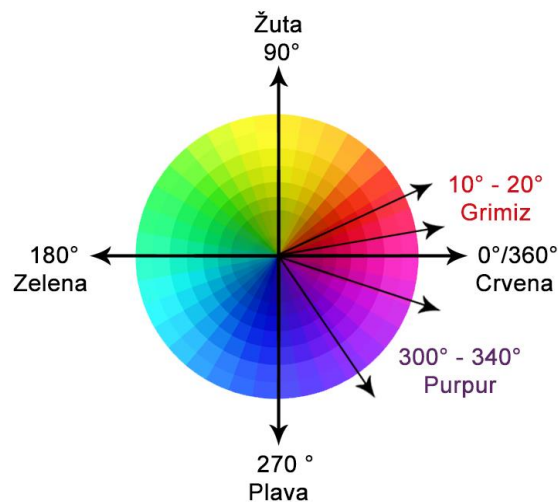


Slika 5. Psihološki atributi boje [36]

Ton boje je atribut vizualnog doživljaja na osnovi kojega točno definiramo pojedinu boju kao crvenu, plavu, ljubičastu, itd., prema dominirajućoj valnoj duljini svake boje svjetla. Ta dimenzija ne ovisi je li boja tamna ili svjetla, „jaka“ ili „slaba“, tj. nema količinsko značenje intenziteta. Svjetlina je atribut vizualnog doživljaja na osnovi kojega neka uspoređivana površina u odnosu na neku definiranu površinu emitira (reflektira) više ili manje svjetla. Svjetlina boje je karakteristika koja opisuje sličnost boje s nizom akromatskih boja, od crne preko sive do bijele. Svjetlina (L), redoslijed je svjetlosnih stupnjeva od 0 za apsolutno crno do 100 do apsolutno bijelo i podrazumijeva koliko je neka boja istog tona svjetla ili tamna, odnosno slična bijeloj ili crnoj boji. Zasićenost odnosno vrijednost zasićenosti je kromatičnost koja ukazuje na proporciju udjela čiste boje sadržane u ukupnom vizualnom doživljaju boje. Sa psiho-vizualne točke gledišta, zasićenost, odnosno kromatičnost, definira karakter boje svjetla ili neke površine u kontrastu s bijelim (akromatskim), koja po definiciji nema svojstvenog tona. Promjena zasićenosti (kromatičnosti) neovisna je o tonu i kreće se linearno, od područja neutralne, akromatske točke do čiste boje. Ako se neka boja miješa s akromatskom „bojom“ (bijelom, sivom ili crnom) jednakog stupnja svjetline, svjetlina boje ostaje ista. Nastala promjena u kvaliteti, odnosno čistoći boje, ovisi o relativnoj količini ovih dviju komponenata. To se naziva saturacija (S) ili stupanj zasićenosti, odnosno stupanj do kojega boja ima čisti ton [5].

Sve navedene subjektivne karakteristike opisa boje (ton, svjetlina, zasićenost) ovisne su o promatraču, uvjetima promatranja, osvjetljenju i sl. Kromatske boje su svi tonovi boja raspoređeni u zatvoreni krug boja od 0° do 360° i predstavljaju beskonačno tonova boje. Vrijednost svakog tona boje čita se u krugu boje obrnuto od kazaljke na satu. U kružnom prostoru boje (krugu boja) ton se svake boje (H) može definirati kao radijus kruga. S obzirom na položaj tonova unutar kruga boja, grimizni ton poprima vrijednosti h^* oko 15° prema

crvenim i narančastim tonovima, dok purpur poprima vrijednost h^* oko 330° od crvene prema tonovima plave (sl. 6.) [5].



Slika 6. Grimiz i purpur u krugu boja [37]

2.6. Grimiz i purpur u povijesti odijevanja

Kao u svim drugim područjima, tako grimiz i purpur imaju svoju značajnu ulogu i u modi. Gledajući kroz povijest pa do danas ove su dvije boje prolazile kroz „modni vrtlog“, no zbog svojih snažnih i upečatljivih tonova uvijek su pronalazile svoje mjesto u modi. Purpur je u početku slovio kao boja koju nose muškarci, ali kasnije i žene odijevaju purpur. Pokušavajući imitirati purpuri ton, nastaje ljubičasta, kao prva umjetna boja koja je bila predodređena za odjeću ženske populacije. Odjevni predmeti pojedinih civilizacija i društava kroz povijest također nam govore kako su grimiz u povijesti nosili muškarci. Često nailazimo na grimiznu boju na plaštevima vojskovođa, kraljeva i velikana, uniformama vojnika te crkvenim službenicima. Kasnije se tek uvodi kao modni izričaj kod žena, kao i kod purpura [31].

Veoma skupa purpurna tkanina bila je predmet raskoši kao zlato i dragulji. Nosili su je vladari, članovi njihovih obitelji i činovnici visoka čina i postala je vanjskim znakom bogatstva, ali i ugleda i otmenosti. U Rimskom Carstvu samo su kraljevi, kraljice i prijestolonasljednici smjeli nositi purpurne ogrtače. Ministri i visoko pozicionirani službenici imali su purpurni obrub na odori, a senatori su na togi nosili purpurne pruge. Količina purpura na odjeći odavala je mjesto pojedinca u društvenoj hijerarhiji. Ljubičasta je bila prva umjetna modna boja. Proizveo ju je engleski kemičar William Henry Perkin kao prvu anilinsku boju, što je u potpunosti promijenilo povijest tekstilnih boja. Iza ljubičaste slijedile su i druge jarke boje, uključujući anilinsku crnu, fuksiju, magentu i metilno plavu. Ove uzbuđujuće nove boje bile su popularne i dostupne što je rezultiralo demokratizacijom obojene odjeće. Estetičari su ak

proglašavali umjetne boje kričavim i vulgarnim, preferirajući bljeđi izgled prirodnih boja. Perkinova ljubičasta najprije je u Francuskoj postigla veliku popularnost zahvaljujući carici Eugeniji čiji se modni stil slijedio u cijeloj Europi. Engleski modni magazini također pišu o novoj boji, no vrhunac „zaludenosti“ ljubičastom uslijedio je nakon pojavljivanja kraljice Viktorije u ljubičastoj haljini na vjenčanju svoje kćeri. Kraljičinom zaslugom ljubičasta se smatrala i društveno prihvatljivom bojom u koroti. Ovu boju nosila i je kraljičina najstarija kćer Viktorija (sl. 7.). Ta nova „purpuromanija“ ili „Mauve Measles“, polako se smiruje potkraj 1860-ih. U 18. stoljeću, ljubičasta je značila „nešto živahno bez radosti“ i bila je isključivo ženska boja. To je bila boja neudanih žena koja je poručivala: „Unatoč godinama, još sam slobodna“. Ljubičasta je postala omiljena boja secesije, smjera u umjetnosti na prijelazu 19. u 20. stoljeće, koji je sve prirodno smatrao običnim, ne umjetničkim. U to se doba ljubičasta cijenila i kao boja za interijere. Ljubičasti salon smatrao se vrhuncem estetike. Purpurna odnosno ljubičasta postala je jednom od službenih boja ženskog pokreta u Velikoj Britaniji. Kao ambivalentna boja, mješavina crvene i plave (muške i ženske boje), ljubičasta je 1970-ih postala boja feminističkog pokreta i novi simbol ženstvenosti. Većina ljudi danas ljubičastu smatra neobičnom, modernom, nekonvencionalnom originalnom bojom [2, 31].



Slika 7. Portret princeze Viktorije (1840. – 1901.), najstarije kćeri kraljice Viktorije, purpurnoj haljini [38]



Slika 8. Portret kraljice Elizabete I. u raskošnoj grimiznoj haljini [39]

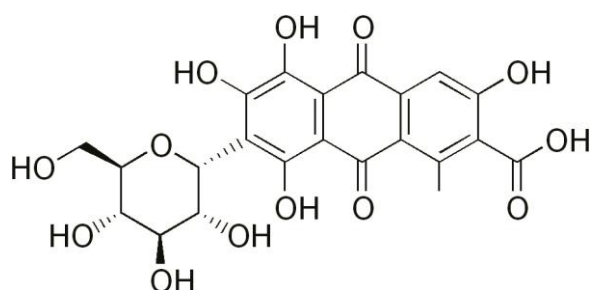
Grimiz, kao jarka boja, oduvijek je bio upečatljiv i nezaobilazan u modnom svijetu. Tkanine crvenog tona bile su privlačne te uvijek sa čvrstom i značajnom porukom. Prestankom proizvodnje purpurne tkanine koja je bila izričito skupocjena, grimiz je preuzeo ulogu purpura

u hijerarhijskom poretku. Sve što je nekada označavala purpurna boja nastavilo se u obliku grimiznog tona. Bogatstvo, moć, skupocjenost i visoka pozicioniranost u društvu očitavala se tkaninama bojadisanim grimiznim bojom. Grimizno ruho nosili su kraljevi i kraljice kao je i kraljica Elizabeta I. (sl. 8.), a kasnije gospoda i velikani. Često se pojavljuje na plaštevima rimskih careva i velikih vojskovođa. Interijer se također ukrašavao tkaninama grimiznog tona, zastorima, tepisima i detaljima koji su obogaćivali luksuzne prostorije, obično namijenjene za slavlja, gozbe i balove. Grimiz je označavao raskoš i uzdignutost od običnoga puka. Danas se grimiz također upotrebljava u modi kao vrlo profinjena i otmjena boja, posebice u visokoj modi koja ističe njegovu izuzetnu uzvišenost i čvrst karakter, a ujedno i strastvenost i romantiku koju nosi sa sobom [2].

2.7. Analiza i primjena prirodnih košenil bojila

Pregledom znanstveno istraživačke literature iz područja analize i primjene prirodnih košenil bojila uočava se brojnost istraživanja u području analize povijesnog tekstila [40 - 57]. Ovo je razumljivo obzirom na povijesni značaj štitastih uši (*Dactylopius coccus*) za dobivanje bojila grimiznog i purpurnog tona ali i smjernice Europske tehnološke platforme (ETP) za razvoj tekstilstva u Europi [48].

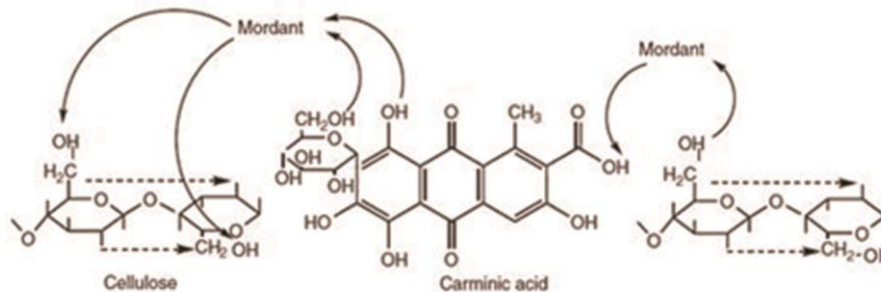
Obzirom da je košenil bojilo prema kemijskoj strukturi karminska kiselina sva istraživanja temelje se na svojstvima ovog spoja (sl. 9.) tj. reakcijama na hidroksilnim, karbonilnim i karboksilnim skupinama [40 - 47].



Slika 9. Karminska kiselina [48]

U analizi i restauraciji povijesnog tekstila iznimno su značajne nedestruktivne analize i analize u tragovima [40 - 47]. Istraživanja se provode u smjeru optimiranja pouzdanosti kromatografskih [40, 41] i spektrofotometrijskih metoda (remisjska, HPLC, FTIR, Raman) [40 - 46]. Osim dokazivanja karminske kiseline bitno je dokazivanje metalnih iona (močila) kojima je predobrađen tekstilni materijal [41, 43]. Većina prirodnih bojila obzirom na kemijska i

bojadisarska svojstva spada u kiselo močilska bojila te osim direktnog vezanja na tekstilni materijal mogu nastati metalni kompleksi (sl. 10.) [47]. Ovakvi spojevi osim širine palete tonova osiguravaju i bolja uporabna svojstva (postojanost na pranje, svjetlo).



Slika 10. Moguće interakcije funkcionalnih skupina celuloze, močila i košenil bojila (karminske kiseline) [47]

Druga važna skupina znanstvenih istraživanja temelji se na svjetskom trendu uporabe prirodnih bojila u bojadisanju tekstila [48 - 54]. Ovaj trend pojavio se kao reakcija na intenzivnu industrijalizaciju, globalizaciju i informatizaciju tj. u skladu je buđenjem ekološke svijesti, brige o okolišu i imperativu ostvarenju programa održivog razvoja na svjetskoj razini. Osim rekonstrukcije starih tehnika bojadisanja u skladu sa suvremenim ekološkim zahtjevima [50], pregledom literature uočava se da su mnoga istraživanja ekstrakcije i bojadisanja prirodnim bojilima usmjerena prema primjeni modernih tehnologija: ultrazvuk [50, 51], mikrovalovi [52], superkritični CO₂ [53], enzimatska predobrada materijala [54], kationiziranje [52] i dr. Obzirom na istraživanja primjene prirodnih bojila za kemijska vlakna, često se koristi i HT postupak [55, 56]. Iako prirodna bojila nisu zamjena za sintetska mnogi tehnolozi i znanstvenici bave se problemom i perspektivama industrijske primjene prirodnih bojila te ističu izazov sinergije znanstvenih istraživanja i komercijalne primjene s ciljem podizanja kvalitete življenja [57, 58].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Izbor tekstilnog materijala

Ispitivanja i obrade provedene su na predbijeljenoj pamučnoj tkanini sljedećih karakteristika:

- vez: platno 1+1
- gustoća tkanine:

gustoća osnove: $g_o = 280$ niti/10cm

gustoća potke: $g_u = 220$ niti/10cm

površinska masa tkanine: $m_m^2 = 140$ g/m²

3.2. Prirodno bojilo košenil

Bojadisanje pamučnog materijala provedeno je prirodnim bojilom životinjskog podrijetla ekstrahiranom iz štitastih ušiju *Dactylopius coccus*.

Trgovački naziv: Carnimne powder

Proizvođač: Naturex

Dobavljač: Brenntag, Hrvatska

Botanički naziv: *Dactylopius coccus*

EU oznaka: bojilo E120 ili bojilo: Carmine

Ton boje: purpurna

Topljivost u vodi: topljivo

Maksimum remisije, $\lambda_{max} = 516$ nm kod pH 7

Mikrobiološka ispitivanja zadovoljavaju u skladu s primjenom - bojilo za hranu.

3.3. Izbor soli metala (močila)

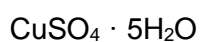
- Kalijev alumunijev sulfat dodekahidrat p.a.

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Mr= 474,4 g/mol Kemika, Zagreb

- Željezov(II) sulfat heptahidrat p.a.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Mr= 278,0 g/mol Kemika, Zagreb

- Bakrov(II) sulfat pentahidrat p.a.



Mr= 249,7 g/mol

Kemika, Zagreb

3.4. Kemikalije

- | | | |
|------------------------------|---------------------------------|----------------|
| ● Kemonecer N.I. | sredstvo za kvašenje | Kemika, Zagreb |
| ● Kemopon 30 | sredstvo za pranje | CHT Bezema |
| ● Klorovodična kiselina | HCl | Kemika, Zagreb |
| ● Marsejski sapun | sredstvo za pranje | |
| ● Mravlja kiselina p.a. | CHOOH | Kemika, Zagreb |
| ● Natrijev karbonat p.a. | Na ₂ CO ₃ | Kemika, Zagreb |
| ● Natrijev hidroksid 14% | NaOH | Kemika, Zagreb |
| ● Natrijev klorid | NaCl | |
| ● Octena kiselina 99,5% p.a. | CH ₃ COOH | Kemika, Zagreb |

3.5. Instrumenti i uređaji

- pH-metar Ma5950, Metrel (sl.11.)

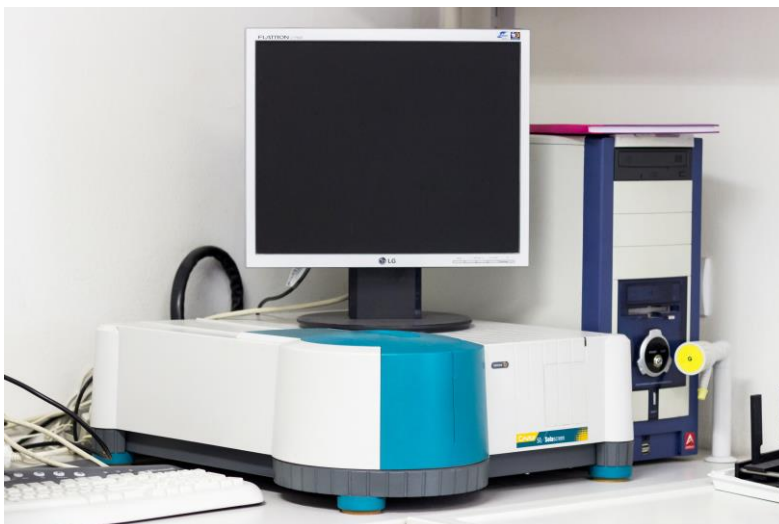
- digitalni uređaj s mogućnošću mjerenja: pH vrijednosti, temperature otopine i električnog otpora otopine.



Slika 11. pH-metar Ma5950, Metrel

- spektrofotometar Cary 50, Varian (sl. 12.)

- spektrofotometar UV/VIS radnog područja (UVA 320-400 nm; UVB 290-320 nm) uz mogućnost mjerenja apsorpcije i transmisije otopina te ispitivanje UV zaštitnih svojstava plošnih proizvoda prema AS/NZS 4399:1996; BS EN 13758-1:2002-10-01 i AATCC 183:1998.



Slika 12. Spektrofotometar Cary 50

- FTIR spektrofotometar *Spectrum 100S FTIR-ATR* Perkin Elmer (sl. 13)

- mjerno područje instrumenta je od 8300 cm^{-1} do 350 cm^{-1} uz preciznost valnih duljina $0,008\text{ cm}^{-1}$ na 2000 cm^{-1} . Infracrveno zračenje u interakciji s tvari uzrokuje vibracije kemijskih veza. Funkcionalne skupine unutar spojeva apsorbiraju IR zračenje uvijek u istom, za tu skupinu karakterističnom, valnom području. Na taj način omogućena je identifikacija strukture spojeva.



Slika 13. FTIR spektrofotometar *Spectrum 100S FTIR-ATR* Perkin Elmer [59]

- laboratorijski aparat Polycolor, Mathis (sl. 14.)

- uređaj za procese mokrog oplemenjivanja i bojadisanja, sa mogućnošću računalnog podešavanja procesnih parametara. Rad uređaja temelji se na principu pokreta kupelji i materijala.



Slika 14. Polycolor, Mathis

- emisijski spektrofotometar DataColor SP600 + CV UV (sl. 15.)

- emisijski spektrofotometar s mjernim područjem 360 – 700 nm. Instrument je opremljen integracijskom kuglom promjera 152 mm (mjerna glava instrumenta) koja osigurava geometriju osvjetljavanja mjernog uzorka $d/8^\circ$ (kut upadnog svjetla na mjereni uzorak). Izvor svjetlosti unutar instrumenta je ksenonska žarulja koja je opremljena dodatnim filtrima da bi omogućila simulaciju standardnog dnevnog svjetla oznake D65 uključujući i UV komponentu za mjerenje bjeline optički bijeljenog materijala.



Slika 15. Emisijski spektrofotometar DataColor SP600 + CV UV

- Xenotest 150, Atlas (sl. 16.)

- instrument je opremljen visokotlačnom plinskom Xeno-žaruljom (1500 W) koja emitira svjetlo u rasponu valnih duljina od 250 do 1200 nm. Kružno poredani nosači se okreću te simuliraju izmjenu dana i noći. Temperatura komore iznosi 26 ± 2 °C, vlažnost je 65 %, a temperatura crne pločice 56 ± 1 °C.



Slika 16. Xenotest 150, Atlas

3.6. Metodika eksperimentalnog rada

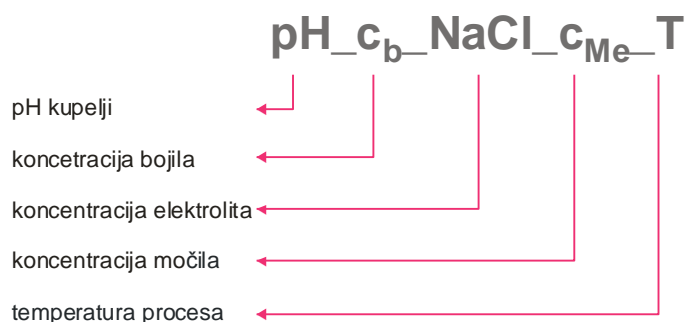
Slijed eksperimentalnog rada prikazan je na slici 17.

Analiza vodenih otopina prirodnog bojila košenil	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ UV/VIS spektrofotometrija ➤ FTIR – ATR spektrofotometrija 	o Utjecaj pH
Analiza svojstava pamučnog materijala obojadisanog prirodnim bojilom košenil	
Analize	Bojadisanje
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Određivanje kolorističnih parametara obojadisanih uzoraka ➤ Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka na pranje ➤ Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka na umjetno osvjetljavanje ➤ Određivanje UPF vrijednosti (Ultraviolet Protection Factor) 	<ul style="list-style-type: none"> o Utjecaj pH o Utjecaj vremena bojadisanja o Utjecaj koncentracije bojila o Utjecaj dodatka elektrolita o Utjecaj predobrade tekstilnog materijala solima metala o Utjecaj temperature
Izrada karte boja	
Prijedlog primjene pamučnog materijala bojadisanog prirodnim košenil bojilima	

Slika. 17. Shematski prikaz metodike rada

Označavanje uzoraka

Na temelju metodike rada, uzorci su označeni shemi prikazanoj na slici 18.



*detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada

Slika 18. Označavanje uzoraka

3.6.1. Analiza vodenih otopina prirodnog košenil bojila

Analiza vodenih otopina prirodnog košenil bojila provedena je UV/VIS spektrofotometrijskom analizom te FTIR-ATR spektrofotometrijskom analizom.

3.6.1.1. UV/VIS spektrofotometrijska analiza

UV/VIS spektrofotometrijska analiza vodene otopine bojila košenil koncentracije 0,001 g / 100 ml provedena je apsorpcijskim spektrofotometrom Cary 50, Varian, u ultraljubičastom (UV) i vidljivom (VIS) dijelu spektra (mjerno područje 10x10 mm).

Analiza je provedena kod pH:

- 2,04 (uz 1 ml 2% HCl)
- 3,32 (uz 1 ml 10% CH₃COOH)
- 3,53 (uz 1 ml 1,5% CH₃COOH)
- 6,09 (-)
- 10,81 (uz 1 ml 10% Na₂CO₃)
- 12,63 (uz 1 ml 14% NaOH)

3.6.1.2. FTIR-ATR spektrofotometrijska analiza

Analiza funkcionalnih skupina trgovačkog košenil bojila provedena je na instrumentu Spectrum 100S FTIR-ATR, Perkin Elmer u rasponu valnih duljina od 8300 cm⁻¹ do 350 cm⁻¹ i preciznost valnih duljina 0,008 cm⁻¹ na 2000 cm⁻¹.

3.6.2. Analiza svojstava pamučnog materijala bojadisanog prirodnim bojilom košenil

Pamučni materijal bojadisan je košenil bojilom nakon čega su određeni koloristički parametri, postojanost na pranje i umjetno osvjetljavanje bojadisanih uzoraka te su određene UPF vrijednosti tih uzoraka.

3.6.2.1. Bojadisanje pamučnog materijala prirodnim košenil bojilom

Bojadisanje pamučne tkanine bojilom košenil provedeno je u laboratorijskom aparatu za bojadisanje Polycolor, Mathis, uz OK 1:30 uz praćenje procesnih parametara:

- pH: 3,32 ; 6,09 ; 10,81
- vrijeme bojadisanja (t, min): 5 ; 10 ; 20 ; 40 i 60 min
- koncentracija bojila (% obzirom na masu materijala): 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 i 12 %
- dodatak elektrolita: 0 g/l i 40 g/l
- koncentracija močila (% obzirom na masu materijala): 0 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 i 10 %
- temperatura (T, °C): 50 °C i 100 °C

Po završetku procesa bojadisanja, obojadisani uzorci su temeljito isprani hladno i vruće uz sapunanje.

Proces predobrade pamučnog materijala (močenje prije procesa bojadisanja) provedeno je sljedećim solima metala: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ u koncentracijama obzirom na masu tekstilnog materijal: 0 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 i 10 %

Močenje je provedeno u laboratorijskom aparatu Polycolor, Mathis, uz OK 1:30, na temperaturi 50°C u vremenu od 30 minuta. Po završetku procesa bojadisanja, obojadisani uzorci su temeljito isprani.

3.6.2.2. Određivanje kolorističnih parametara obojadisanih uzoraka

Obojadisanim uzorcima spektrofotometrijski su određeni koloristički parametri (L^* , a^* , b^* , C^* , h , K/S). Mjerenje je provedeno sa remisijskim spektrofotometrom DataColor Spectra Flash 600, geometrija mjerenja $d/8^\circ$, veličina mjernog otvora 27 mm. K/S ili dubina obojenja dobivena je Kubelka – Munkovom jednadžbom (jednadžba 1):

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (1)$$

Gdje je:

R - remisija kod λ_{max}

3.6.2.3. Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka na pranje

Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje provedeno je:

- u otopini 5 g/l marsejskog (tekstilnog) sapuna i 2 g/l Na₂CO₃ (pH 10)
- u otopini 0,5 g/l industrijskog deterdženta Kemopon 30, CHT Bezema (pH 6)

Ispitivanje postojanosti obojenja na pranje provedeno je u laboratorijskom aparatu za bojadisanje Polycolor, Mathis, uz OK 1:50, na temperaturi 30 ± 2°C u vremenu od 30 min. Uzorci su isprani i sušeni na zraku.

Nakon sušenja postojanost obojenja na pranje određena je instrumentalno remisijskim spektrofotometrom DataColor SpectraFlash 600 +CV,UV te je određena ukupna razlika u boji dE u odnosu na netretirane uzorke (jednadžba 2).

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

Gdje je:

dL - razlika u svjetlini

dC - razlika u zasićenosti

dh - razlika u tonu

3.6.2.4. Ispitivanje postojanosti obojenja uzoraka na umjetno osvjetljavanje

Ispitivanje postojanosti obojenja na osvjetljavanje provedeno je na aparatu Xenotest 150, Atlas u vremenu od 30 minuta što odgovara osvjetljavanju u prirodnim uvjetima u trajanju od 5 sati. Ispitivanje je provedeno prema normi HRN EN ISO 105-B02:2003.

Nakon osvjetljavanja uzorcima je izmjerena remisija spektrofotometrom DataColor Spectra Flash 600 te je određena ukupna razlika u boji dE u odnosu na neizlagane uzorke.

3.6.2.5. Određivanje UPF vrijednosti (Ultraviolet Protection Factor)

UPF je izraz za jačinu zaštite od UV zračenja koja se ostvaruje posredstvom tekstila.

Mjerenje UPF vrijednosti uključuje izlaganje tekstilnog materijala UV zračenju i mjerenju

količine zračenja transmitiranog kroz uzorak, a provedeno je na UV/VIS spektrofotometru Cary 50, Varian, prema normi AS/NZS 4399:1996.

UPF vrijednost određena je prema jednadžbi 3:

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290}^{400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (3)$$

Gdje je:

$E(\lambda)$ - solarno zračenje

$\varepsilon(\lambda)$ - eritematski učinak spektra

$\Delta\lambda$ - interval valnih dužina pri mjerenju

$T(\lambda)$ - propusnost spektra pri valnoj dužini

3.6.3. Izrada karte obojadisanih uzoraka

Pamučni tekstilnih materijali obojadisani prirodnim košenil bojilom životinjskog podrijetla prikazani su kao karta uzoraka u ovisnosti o procesnim parametrima (odjeljak 3.6.2.1.).

Karta obojadisanih uzoraka nalazi se u prilogu 11.1.

3.6.4. Prijedlog primjene pamučnog materijala bojadisanog prirodnim košenil bojilima

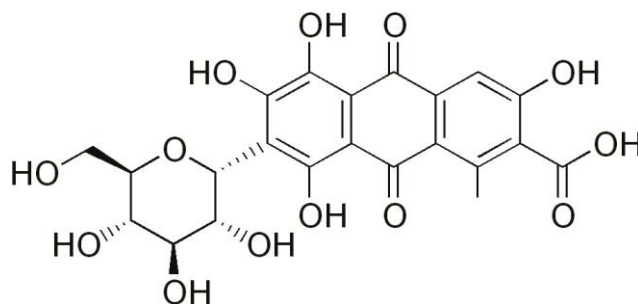
Obzirom na subjektivno i objektivno vrednovanje psiholoških kolorističkih parametara, dobivenu uporabnu postojanost dobivenih obojenja na pranje i svjetlo te određenu UPF vrijednost dan je prijedlog primjene obojadisanih pamučnih materijala (prilog 11.2.).

- Zbog vjernosti prikaza u primjerku rada u tiskanom obliku su realizirani uzorci tkanina bojadisani košenil bojilom.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Analiza vodenih otopina prirodnog bojila košenil

Rekacije na hidroksilnim, karbonilnim i karboksilnim skupinama karminske kiseline (sl. 9.) provedene su UV/VIS i FTIR-ATR spektrofotometrijskom analizom.

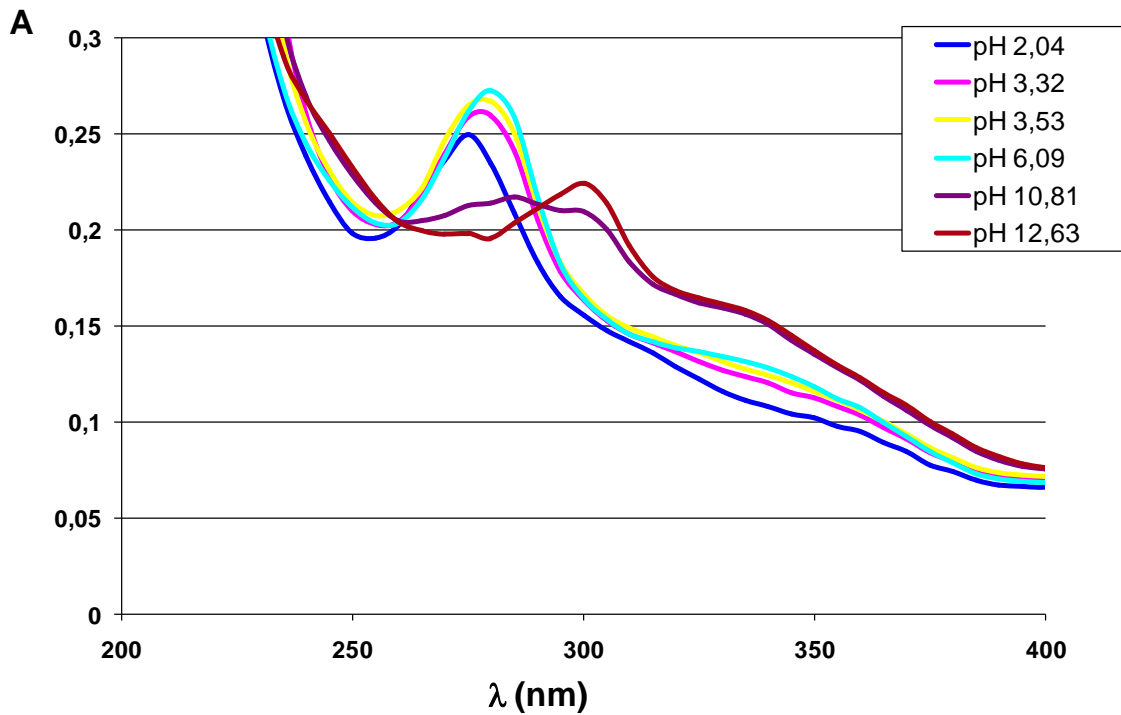


Slika 9. Karminska kiselina [53]

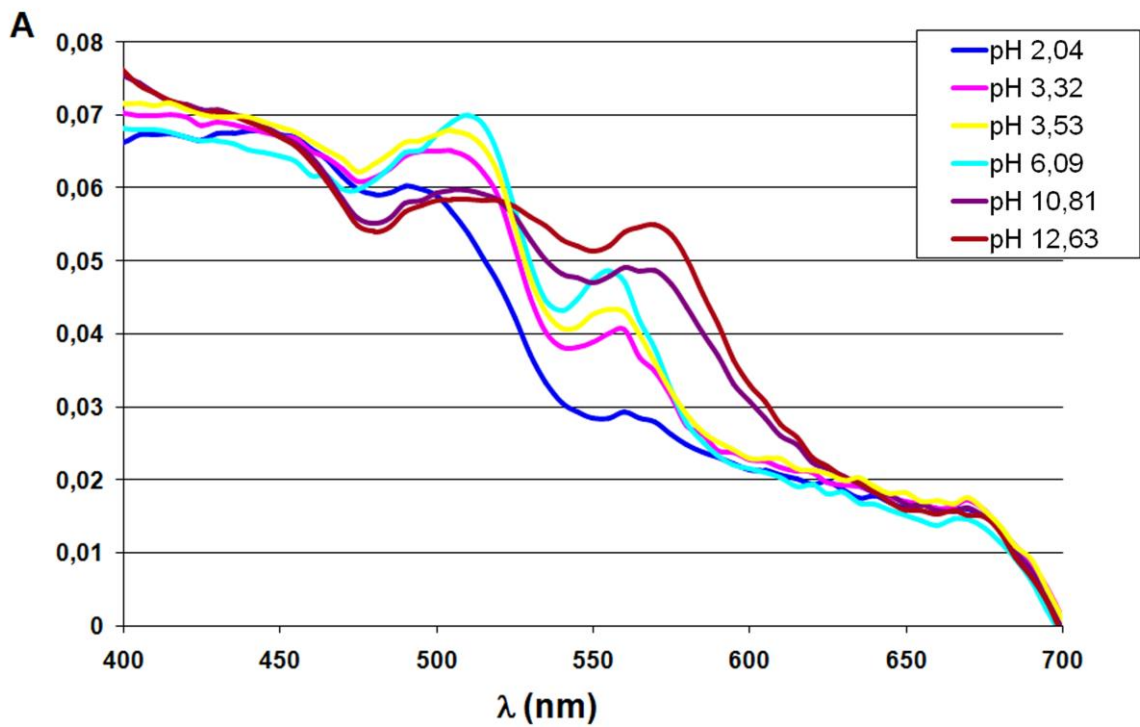
*Zbog važnosti u raspravi slika je preuzeta iz teoretskog dijela rada

4.1.1. UV/VIS spektrofotometrijska analiza

Prema literaturi prirodno bojilo košenil (E 120) topljivo je u vodi što je i potvrđeno u radu, a obzirom da je po kemijskoj strukturi ovo bojilo karminska kiselina (sl. 9.) mijenja svoju strukturu s promjenom pH što je potvrđeno i spektrofotometrijom u ultraljubičastom (UV) i vidljivom dijelu spektra (VIS) [49]. Rezultati utjecaja pH provedeni su kod pH vrijednosti 2,04; 3,32; 3,53; 6,09; 10,81; 12,63 te su rezultati grafički prikazani na slikama 19 i 20.



Slika 19. Apsorpcijski spektar vodene otopine košenil bojila
u ultraljubičastom (UV) dijelu spektra (200 - 400)



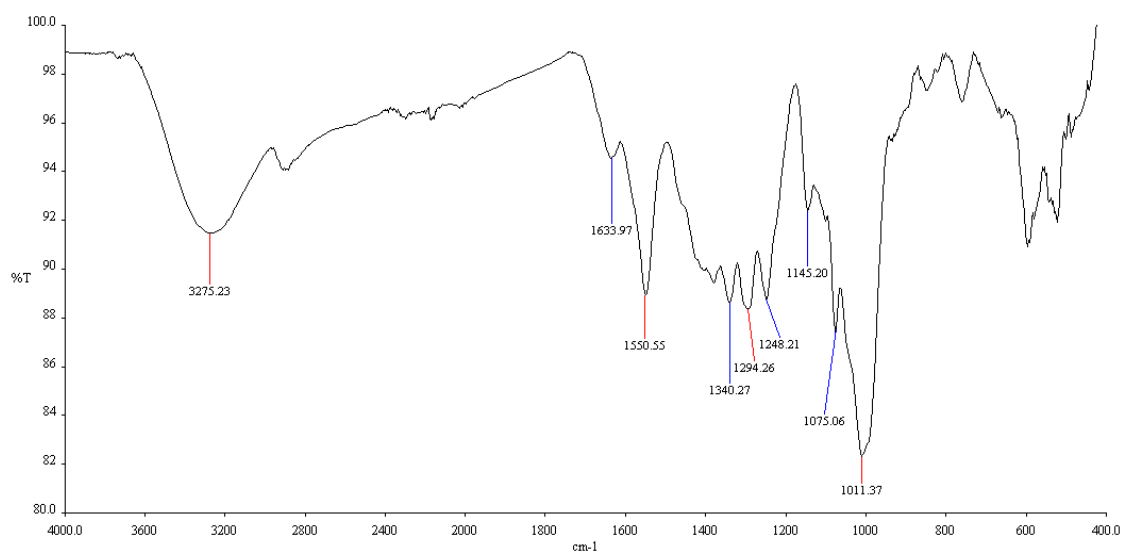
Slika 20. Apsorpcijski spektar vodene otopine košenil bojila
u vidljivom (VIS) dijelu spektra (400 - 700)

Na slici 19 prikazani su spektri vodene otopine prirodnog bojila košenil u ultraljubičastom dijelu spektra (200 - 400 nm) te se uočava batokromni pomak pikova s povećanjem pH vrijednosti. Pregledom znanstvene literature do ovog pomaka dolazi zbog promjena u molekuli na hidroksilnim (OH), karbonilnim (C=O) i karboksilnim (COOH) skupinama [literatura]. Na slici 20 prikazan je apsorpcijski spektar otopina u vidljivom dijelu spektra (400 - 700 nm) gdje se uočava promjena obojenja otopine od narančasto-crvene prema crvenoljubičastoj s povećanjem pH vrijednosti.

Rezultati UV/VIS spektrofotometrijske analize vodene otopine košenil bojila ukazuju da će pH biti bitan procesni parametar koji je potrebno optimirati u prvoj fazi rada.

4.1.2. FTIR-ATR spektrofotometrijska analiza

Analiza bojila provedena je uz pomoć FTIR-ATR spektrofotometrijske analize s ciljem provjere prisutnosti funkcionalnih skupina karakterističnih za košenil bojilo.



Slika 21. FTIR-ATR spektar košenil bojila

Na slici 21. prikazan je FTIR spektar korištenog košenil bojila. Pregledom literature te analizom snimljenog spektra ističu se vrpce karakteristične za košenil bojilo: 3275 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹, 1551 cm⁻¹, 1340 cm⁻¹, 1294 cm⁻¹, 1248 cm⁻¹, 1145 cm⁻¹, 1075 cm⁻¹ i 1011 cm⁻¹[7, 64]. Na taj način je dodatno potvrđena prisutnost hidroksilnih (OH), karbonilnih (C=O) i karboksilnih (COOH) skupina.

4.2. Analiza svojstava pamučnog materijala bojadisanog prirodnim bojilom košenil

Optimiranje procesa bojadisanja pamučnog tkanine prirodnim bojilom životinjskog podrijetla košenil provedeno je kroz analizu dobivenih svojstava obojanog tekstilnog materijala (opisano u odjeljku eksperimentalnog dijela rada 3.6.2.1.)

4.2.1. Utjecaj pH na iscrpljenje prirodnog bojila košenil na pamučni materijal

Obzirom na dokazanu promjenu reaktivnosti molekule karminske kiseline u različitim pH uvjetima (sl. 19. i 20.) provedeno je bojadisanje pamučnog materijala prirodnim bojilom košenil;

- u alkalnom (pH 10,81)
- neutralnom (pH 6,09)
- kiselom mediju (pH 3,32)

Optimiranje pH uvjeta kao procesnog parametra provedeno je praćenjem

- gradijenta koncentracije bojila (1; 2; 3; 4 % - obzirom na masu materijala)
- kinetike bojadisanja, tj. iscrpljenja bojila na tekstilni materijal u ovisnosti o vremenu

Rezultati utjecanja pH uvjeta u korelaciji s koncentracijom bojila prikazani su u tablicama 1 - 3 te grafički na slici 22.

Tablica 1. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih u alkalnim uvjetima (pH 10,81) u odnosu s koncentracijom bojila

Cb (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
1	a_1_0_0_100	89,22	2,59	-2,47	3,58	316,35	71,98	74,63	83,40	0,3129	0,3245	0,4800
2	a_2_0_0_100	88,98	2,99	-3,01	4,24	314,81	71,67	74,12	83,56	0,3125	0,3232	0,5070
3	a_3_0_0_100	88,81	3,49	-3,89	5,23	311,83	71,56	73,76	84,38	0,3116	0,3211	0,5290
4	a_4_0_0_100	88,65	3,79	-4,01	5,52	313,41	71,40	73,43	84,17	0,3118	0,3207	0,5510

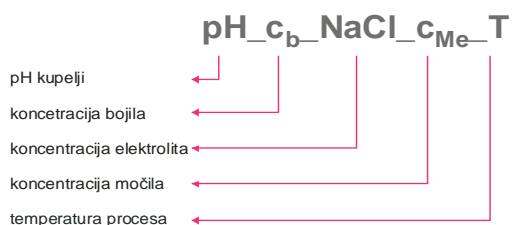
Tablica 2. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih u alkalnim uvjetima (pH 6,09) u odnosu s koncentracijom bojila

Cb (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
1	n_1_0_0_100	89,48	2,85	-3,37	4,41	310,28	72,64	75,19	85,25	0,3117	0,3226	0,4550
2	n_2_0_0_100	88,72	3,27	-2,95	4,41	317,91	71,29	73,58	82,89	0,3130	0,3231	0,5390
3	n_3_0_0_100	88,43	3,31	-2,44	4,11	323,64	70,72	72,97	81,53	0,3140	0,3240	0,5730
4	n_4_0_0_100	88,00	3,63	-2,26	4,28	328,13	69,99	72,06	80,28	0,3148	0,3241	0,6300

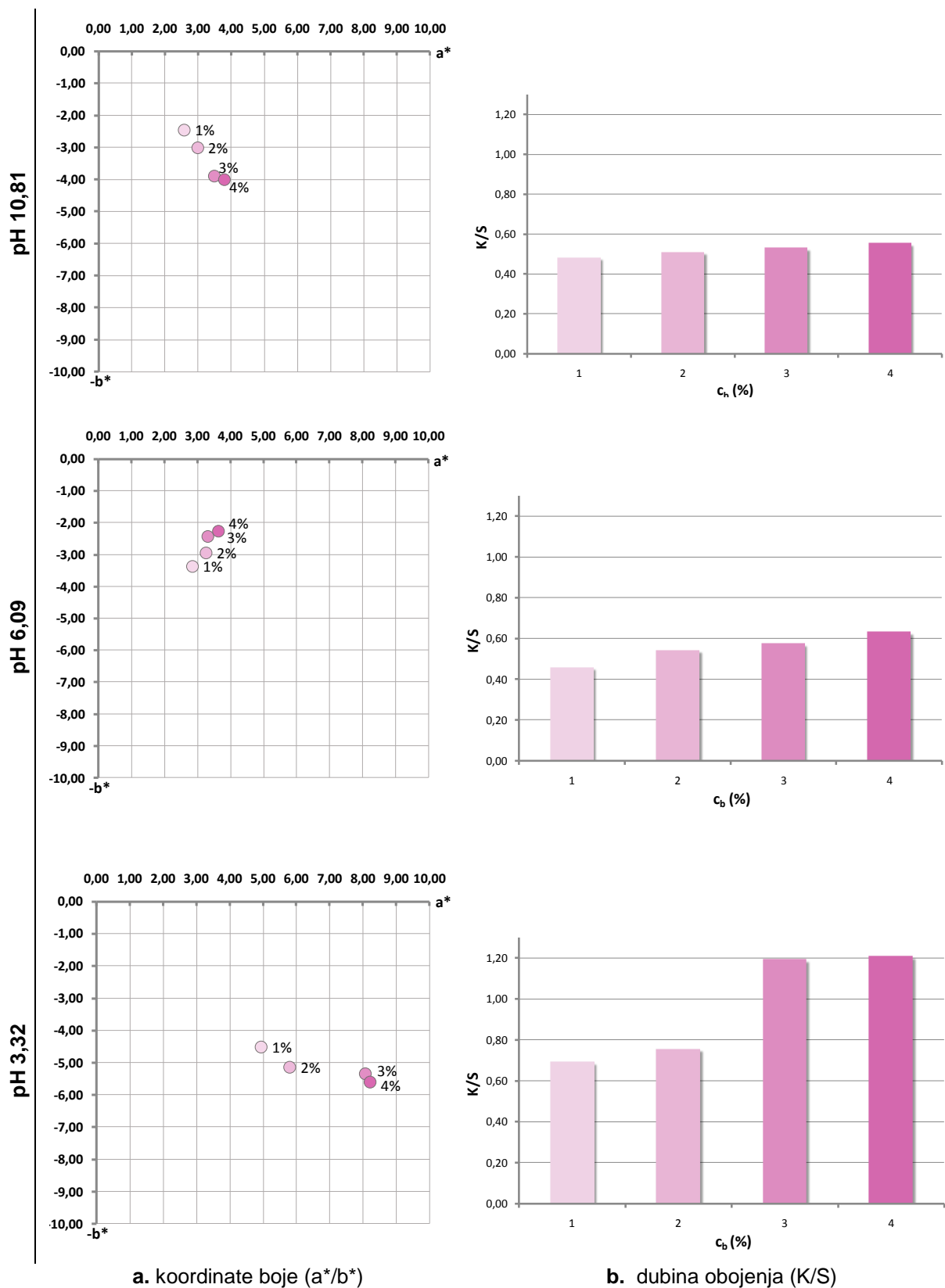
Tablica 3. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih u alkalnim uvjetima (pH 3,32) u odnosu s koncentracijom bojila

Cb (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
1	k_1_0_0_100	87,67	4,95	-4,52	6,70	317,58	69,94	71,37	82,54	0,3124	0,3188	0,6900
2	k_2_0_0_100	87,34	5,81	-5,14	7,76	318,50	69,68	70,70	82,62	0,3125	0,3170	0,7530
3	k_3_0_0_100	84,79	8,08	-5,34	9,68	326,56	65,73	65,60	77,08	0,3154	0,3148	1,1900
4	k_4_0_0_100	84,90	8,21	-5,61	9,95	325,64	66,00	65,82	77,68	0,3150	0,3142	1,2060

OZNAČAVANJE UZORAKA:



*detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada



Slika 22. Koordinate boje (a^*/b^*) i dubine obojenja (K/S) uzoraka bojadisanih u alkalnom (pH 10,81), neutralnom (pH 6,09) i kiselom mediju (pH 3,32) u odnosu s koncentracijom bojila

Dobivene K/S vrijednosti, primjenom Kubelka – Munkove jednadžbe: $K/S = (1-R)^2 / 2R$ pokazuju da je najveća dubina obojenja (K/S) dobivena kod pH 3,32 te iznosi od 0,75 do 1,2 (sl. 22b.). Kod pH 6,09 i pH 10,81 ne prelazi vrijednost 0,75 (sl. 22b.) ni kod najveće ispitivane koncentracije bojila (4%). Ovi rezultati su u korelaciji s dobivenim psihološkim parametrima dobivenim spektrofotometrijskim mjerenjem prema CIEL*a*b* sustavu te se uočava da se u kiselom mediju dobivaju obojenja u najvećem rasponu vrijednosti tona, h, od 318° do 327° što potvrđuje da su dobivena obojenja plavo-crvenog (purpurnog) tona (sl. 22a., tab. 1-3). Ovi uzorci također imaju veću vrijednost kromatičnosti, C*, u odnosu na uzorke bojadisane u neutralnom i alkalnom. Širina palete dobivena u kiselim uvjetima dodatno se subjektivno potvrđuje odnosom kromatičnosti i svjetline.

Rezultati praćenja kinetike bojadisanja u različitim pH uvjetima prikazani su na slici 23 te u tablicama 4 - 6.

Tablica 4. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih u alkalnim uvjetima (pH 10,81) u odnosu na vrijeme bojadisanja

t (min)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
5	a_2_0_0_100_1	90,12	4,55	-8,99	10,07	296,85	74,79	76,57	94,88	0,304	0,311	0,4110
10	a_2_0_0_100_2	89,73	4,59	-8,37	9,55	298,72	73,98	75,72	92,96	0,305	0,312	0,4500
15	a_2_0_0_100_3	89,35	3,83	-5,78	6,94	303,55	72,83	74,90	88,30	0,309	0,317	0,4760
20	a_2_0_0_100_4	89,12	3,30	-3,77	5,02	311,22	72,12	74,43	84,95	0,312	0,322	0,4950
40	a_2_0_0_100_5	89,11	3,24	-3,88	5,06	309,87	72,07	74,40	85,08	0,311	0,321	0,4940
60	a_2_0_0_100_6	88,94	3,72	-4,48	5,82	309,69	71,95	74,05	85,51	0,311	0,32	0,5180

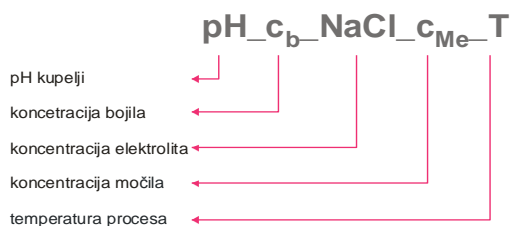
Tablica 5. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih u alkalnim uvjetima (pH 6,09) u odnosu na vrijeme bojadisanja

t (min)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
5	n_2_0_0_100_1	90,19	4,14	-8,42	9,38	296,17	74,71	76,70	94,19	0,3042	0,3123	0,4040
10	n_2_0_0_100_2	90,01	3,77	-6,62	7,62	299,65	74,17	76,33	91,13	0,3070	0,3159	0,4130
15	n_2_0_0_100_3	88,95	2,96	-2,24	3,71	322,88	71,61	74,07	82,47	0,3139	0,3246	0,5190
20	n_2_0_0_100_4	88,93	2,90	-2,27	3,68	322,00	71,53	74,01	82,43	0,3138	0,3246	0,5150
40	n_2_0_0_100_5	88,89	2,87	-1,90	3,44	326,50	71,43	73,93	81,85	0,3144	0,3254	0,5250
60	n_2_0_0_100_6	88,81	2,80	-2,04	3,47	323,88	71,25	73,77	81,88	0,3140	0,3251	0,5250

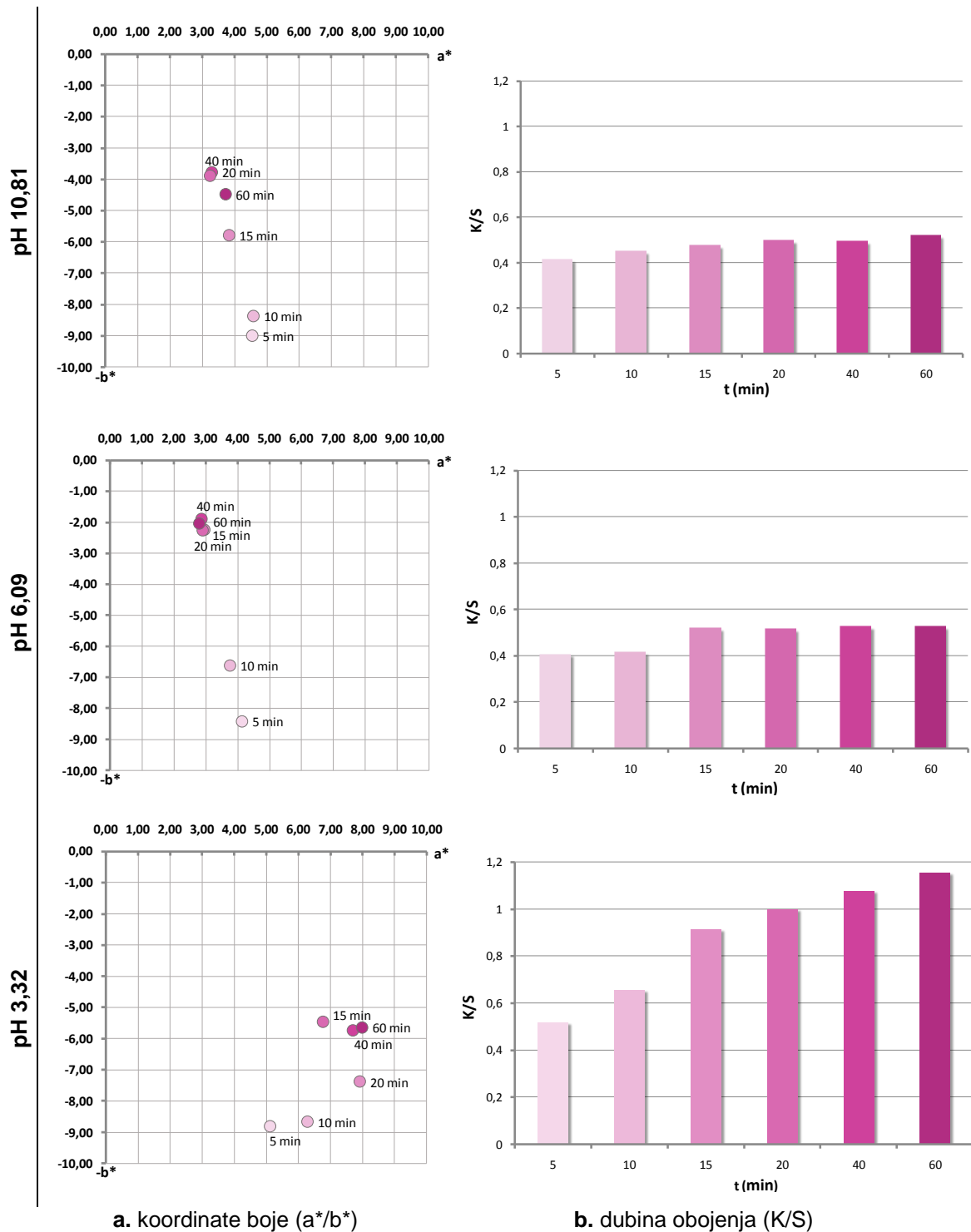
Tablica 6. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih u alkalnim uvjetima (pH 3,32) u odnosu na vrijeme bojadisanja

t (min)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
5	k_2_0_0_100_1	89,21	5,12	-8,81	10,19	300,16	73,17	74,62	92,30	0,3048	0,3108	0,5180
10	k_2_0_0_100_2	88,22	6,28	-8,66	10,70	305,95	71,69	72,53	89,64	0,3066	0,3101	0,6560
15	k_2_0_0_100_4	86,37	6,77	-5,47	8,70	321,08	68,20	68,72	80,81	0,3132	0,3156	0,9150
20	k_2_0_0_100_3	86,02	7,91	-7,38	10,82	317,00	68,03	68,02	82,56	0,3112	0,3111	1,0010
40	k_2_0_0_100_5	85,51	7,70	-5,74	9,60	323,30	66,94	67,01	79,21	0,3141	0,3144	1,0790
60	k_2_0_0_100_6	85,07	7,98	-5,64	9,77	324,73	66,23	66,15	78,10	0,3146	0,3143	1,1560

OZNAČAVANJE UZORAKA:



*detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada



Slika 23. Koordinate boje (a^*/b^*) i dubine obojenja (K/S) uzoraka bojadanih u alkalnom (pH 10,81), neutralnom (pH 6,09) i kiselom mediju (pH 3,32) u odnosu na vrijeme bojadanja

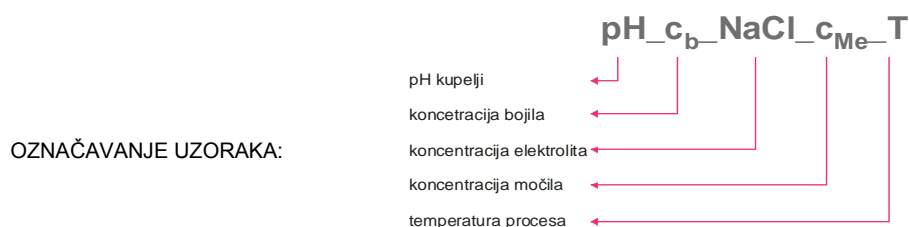
Potvrđeno je da, obzirom na kemijsku konstituciju, bojilo nema bitnu supstantivnost prema celuloznom materijalu u neutralnom i alkalnom mediju te se u tim uvjetima dubina obojenja bitno ne mijenja s vremenom bojadisanja (sl. 22., tab. 4. - 6.) Iscrpljenje bojila u kiselom mediju prikazano kroz vrijednost dubine obojenja (K/S) potvrđuje primjenu ovog bojila kao kiselog odnosno kiselo-močilskog. Analizom dobivenih koordinata boje (a*/b*) potvrđeno je da se u kiselom mediju dobivaju uzorci visoke kromatičnosti koji uz dulje vrijeme bojadisanja neznatno prelaze u akromatsko područje uz malo smanjenje svjetline (tab. 4. - 6.). Kod uzoraka obojadisanih u neutralnom i alkalnom mediju odnos psiholoških atributa boje (ton, svjetlina i kromatičnost) je u linearnom odnosu što je u skladu sa subjektivnim vizualnim doživljajem uzoraka (prilog 11.1.).

4.2.2. Utjecaj koncentracije bojila na psihološke parametre obojenja

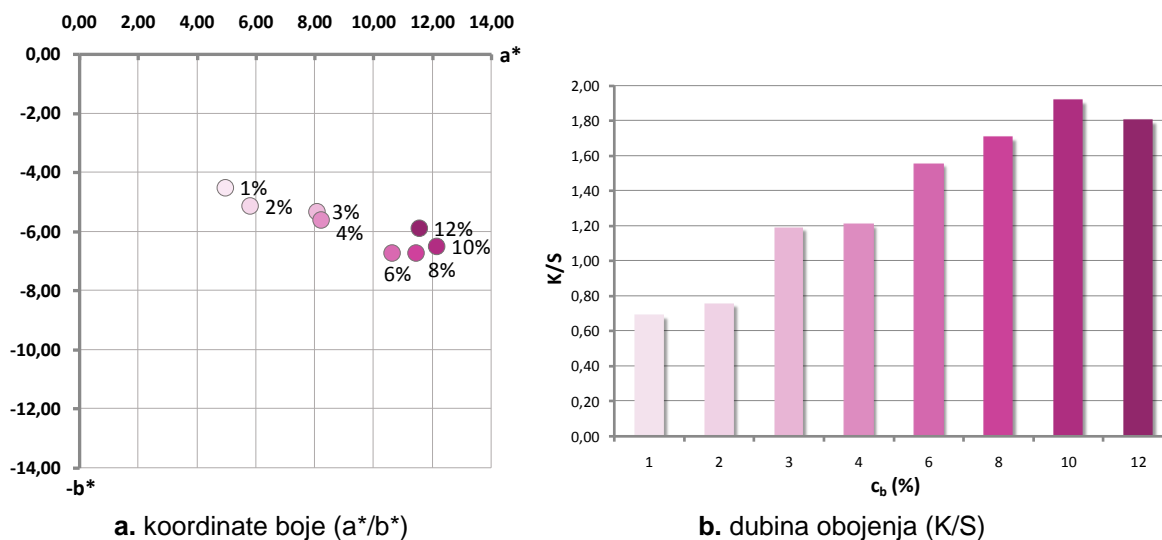
Supstantivnost košenil bojila prema celuloznom vlaknu u sljedećem koraku praćena je u kiselom mediju u rasponu koncentracija od 1 do 12% (obzirom na masu materijala). Dobiveni rezultati prikazani su u tablici i na slikama (sl. 24., tab 7.).

Tablica 7. Utjecaj različitih koncentracija bojila kod uzoraka bojadisanih u kiselom (3,32) mediju

c _b (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
1	k_1_0_0_100	87,67	4,95	-4,52	6,70	317,58	69,94	71,37	82,54	0,3124	0,3188	0,6900
2	k_2_0_0_100	87,34	5,81	-5,14	7,76	318,50	69,68	70,70	82,62	0,3125	0,3170	0,7530
3	k_3_0_0_100	84,79	8,08	-5,34	9,68	326,56	65,73	65,60	77,08	0,3154	0,3148	1,1900
4	k_4_0_0_100	84,90	8,21	-5,61	9,95	325,64	66,00	65,82	77,68	0,3150	0,3142	1,2060
6	k_6_0_0_100	83,37	10,62	-6,74	12,58	327,62	64,15	62,86	75,73	0,3164	0,3101	1,5540
8	k_8_0_0_100	82,81	11,45	-6,73	13,28	329,55	63,46	61,81	74,50	0,3177	0,3094	1,7080
10	k_10_0_0_100	82,00	12,14	-6,51	13,78	331,79	62,24	60,29	72,47	0,3192	0,3092	1,9170
12	k_12_0_0_100	82,43	11,54	-5,90	12,96	332,94	62,78	61,10	72,63	0,3195	0,3109	1,8030



*detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada



Slika 24. Koordinate boje (a*/b*) i dubine obojenja (K/S) uzoraka bojadanih u kiselom mediju (pH 3,32) u odnosu na koncentraciju bojila

Dokazano je (sl. 24.) da se dubina obojenja povećava do koncentracije bojila od 10% te postiže vrijednost 1,91 dok kod 12% bojila iznosi 1,80. Ovaj rezultat potvrđen je i analizom kolorističkih parametara: uzorak bojadisan sa 10% bojila ima vrijednost kromatičnosti (C*) 13,78 i svjetline (L*) 82,00, dok kod uzorka bojadisanog s 12% bojila vrijednost kromatičnosti pada te iznosi 12,96, a svjetlina raste na 82,43 (tab. 7.).

4.2.3. Utjecaj dodatka elektrolita na iscrpljene košenil bojila

Budući da je analizom dosadašnjih rezultata potvrđeno i dokazano da je košenil bojilo anionsko kisela bojila te pri bojadisanju celuloznih materijala koji također imaju negativni naboj u vodenoj otopini [26] dolazi do odbijanja između čestica istog naboja, analiziran je utjecaj dodatka elektrolita (NaCl) kao procesnog parametra. Obzirom na očekivani pozitivan učinak dodatka elektrolita koji se uobičajeno dodaje kod bojadisanja pamuka anionskim supstantivnim bojilima [26]. Bojadisanje je provedeno na nižoj (50°C) i višoj (100°C) temperaturi. Ispitivanje učinka elektrolita provedeno je za koncentracije bojila od 6 do 12 %. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici i na slikama (sl. 25., tab. 8. – 10.).

Tablica 8. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih bez dodatka elektrolita (NaCl)

c _b (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
6	k_6_0_0_100	83,37	10,62	-6,74	12,58	327,62	64,15	62,86	75,73	0,3164	0,3101	1,5540
8	k_8_0_0_100	82,81	11,45	-6,73	13,28	329,55	63,46	61,81	74,50	0,3177	0,3094	1,7080
10	k_10_0_0_100	82,00	12,14	-6,51	13,78	331,79	62,24	60,29	72,47	0,3192	0,3092	1,9170
12	k_12_0_0_100	82,43	11,54	-5,90	12,96	332,94	62,78	61,10	72,63	0,3195	0,3109	1,8030

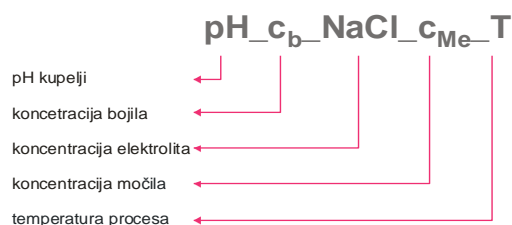
Tablica 9. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih s dodatkom elektrolita (NaCl) pri temperaturi od 50°C

c _b (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
6	k_6_40_0_50	81,03	13,09	-10,60	16,85	321,01	60,87	58,53	75,51	0,3123	0,3003	2,1950
8	k_8_40_0_50	81,34	13,10	-10,14	16,56	322,26	61,43	59,09	75,60	0,3132	0,3013	2,0590
10	k_10_40_0_50	80,17	14,37	-9,73	17,35	325,88	59,85	56,99	72,57	0,3160	0,3009	2,4050
12	k_12_40_0_50	77,77	17,72	-10,21	20,45	330,05	56,96	52,82	68,11	0,3202	0,2969	3,3170

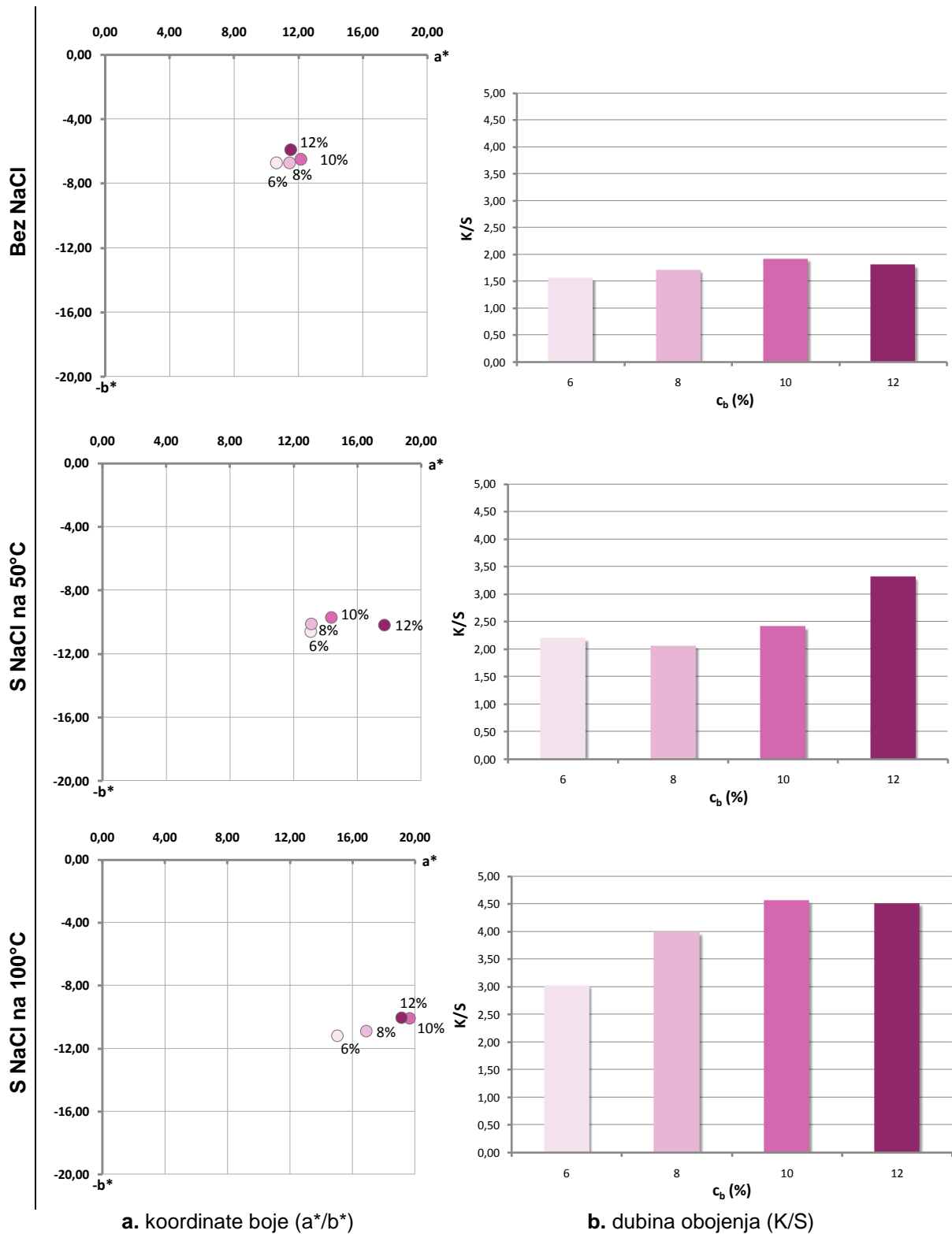
Tablica 10. Koloristički parametri uzoraka bojadisanih s dodatkom elektrolita (NaCl) pri temperaturi od 100°C

c _b (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
6	k_6_40_0_100	78,05	15,04	-11,20	18,75	323,33	56,36	53,29	69,86	0,3140	0,2969	3,0210
8	k_8_40_0_100	75,50	16,88	-10,92	20,10	327,10	52,76	49,07	64,37	0,3174	0,2953	3,9800
10	k_10_40_0_100	74,83	19,68	-10,08	22,12	332,88	52,74	48,01	62,13	0,3238	0,2948	4,5550
12	k_12_40_0_100	74,85	19,16	-10,05	21,64	332,32	52,57	48,05	62,13	0,3230	0,2952	4,5040

OZNAČAVANJE UZORAKA:

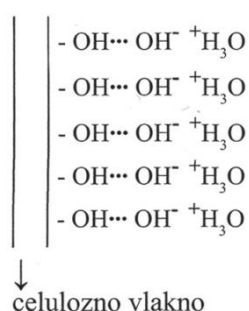


*detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada



Slika 25. Koordinate boje (a^*/b^*) i dubine obojenja (K/S) uzoraka bojadisanih bez elektrolita, s elektrolitom (NaCl) na 50°C i s elektrolitom (NaCl) na 100°C

Na slici 25 uočava se očekivani pozitivan utjecaj dodatka elektrolita. Kod koncentracije bojila od 6% dubina obojenja povećava se 30% bojadisanjem na 50°C uz dodatak elektrolita odnosno 100% bojadisanjem na 100°C. Kod 12% bojila razlike u dubini obojenja su još veće, povećanje je veće 80% na nižoj temperaturi odnosno 150% na višoj temperaturi. Dobivene rezultate može se tumačiti na temelju osnovnih postulata bojadisanja celuloznih vlakana anionskim bojilima kod kojih se uz postepeno dodavanje elektrolita (NaCl ili Na₂SO₄) smanjuje topljivost bojila, svladava se energetska barijera između negativnog zeta potencijala vlakna (ξ) i aniona bojila te omogućava stvaranje vodikovih veza između bojila i materijala (sl. 26.). Stvaranje naboja na površini vlakna u dodiru s vodom ili vodenim otopinama može se općenito pripisati reakciji površinskih skupina na vlaknu. Celuloza u dodiru s vodom ili vodenom otopinom na graničnoj površini dobivaju negativni elektrokinetički potencijal kao posljedicu adsorpcije hidroksid iona (iz slabo disociranih molekula vode) na površinu vlakna [12, 14, 26].



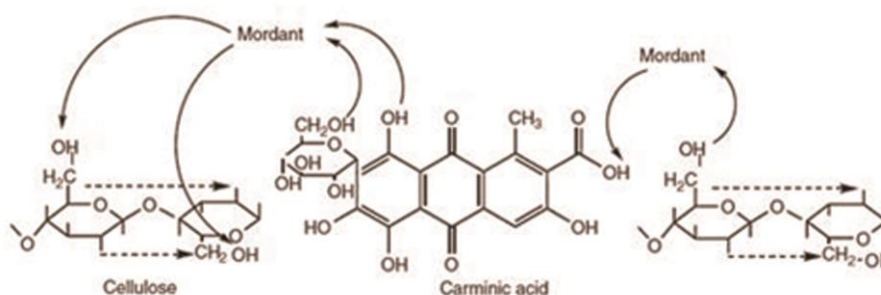
Slika 26. Adsorpcija hidroksilnih iona na celulozu [26]

Prema literaturi [26] između vlakna i iona bojila postoji međusobno odbijanje jer je ionima potrebna određena energija (E_a) kako bi savladali energetska barijeru, došli do površine vlakna te stvaranja vodikovih veza. Ubrzanje migracije bojila do površine vlakna može se postići temperature i dodatkom elektrolita [26].

Analizom kolorističkih parametara (sl. 25., tab. 8. – 10.) potvrđeno je da dodatak elektrolita ne utječe bitno na promjenu tona (h) boje već na iscrpljenje bojila što u analizi obojenja rezultira u dinamici raspona vrijednosti i odnosa svjetline i kromatičnosti. Uzorci bojadisani na 50°C imaju vrijednost kromatičnosti od 16,5 do 20,45, a svjetline od 81,03 do 77,77. Kod bojadisanja na 100°C također se primjećuje da s porastom koncentracije bojila vrijednost kromatičnosti rase (18,75 - 21,64), a svjetlina pada (78,05 - 74,85).

4.2.4. Utjecaj predobrade tekstilnog materijala solima metala na kolorističke parametre obojenog materijala

Prema literaturi košenil bojila svrstavaju se u bojadisarsku skupinu kiselo-močilskih bojila [literatura]. Ova bojila preko karbonilne odnosno karboksilne skupine mogu stvarati komplekse s ionima metala (sl. 10.).



Slika 10. Moguće interakcije funkcionalnih skupina celuloze, močila i košenil bojila (karminske kiseline) [52]

*Zbog važnosti u raspravi slika je preuzeta iz teoretskog dijela rada

Ovo svojstvo kiselo-močilskih bojila korišteno je pri bojadisanju tekstilnih materijala prirodnim bojilima koji su prije procesa bojadisanja bili obrađivani solima metala (močila), najčešće su to bile soli aluminija, bakra i željeza [26]. Reakcijom kiselo-močilskih bojila sa ionima metala nastaju stabilni kompleksi te ovakva obojenja imaju dobru postojanost na pranje i svjetlo [26]. Osim toga, ovisno o korištenom močilu moguće je dobiti široku paletu obojenja uz isti izvor prirodnog bojila [26].

Jedan od nedostataka koji se ističe kod primjene prirodnih bojila upravo je primjena soli metala kao močila [26]. Dokazano je da se ovaj nedostatak može izbjeći optimiranjem koncentracije močila obzirom na primijenjeno bojilo i tekstilni materijal [26]. U ovom radu korištena su močila ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) u gradijentu koncentracije od 0; 0,5; 3; 5 i 10 % (obzirom na masu materijala). Dobiveni rezultati prikazani su na tablicama 11 - 16 i slikama 27 i 28.

Tablica 11. Koloristički parametri uzoraka predobrađenih kalij alumunij sulfat dodekahidratom ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 50 °C u odnosu na koncentraciju močila

Me (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
0	k_6_40_0_50	81,03	13,09	-10,60	16,85	321,01	60,87	58,53	75,51	0,31	0,30	2,1950
0,5	k_6_40_05al_50	68,53	26,37	-12,53	29,19	334,58	45,24	38,69	53,17	0,33	0,28	8,4140
1	k_6_40_1al_50	66,52	27,13	-13,17	30,15	334,10	42,55	36,00	50,38	0,33	0,28	9,7720
3	k_6_40_3al_50	66,80	26,52	-13,06	29,56	333,77	42,75	36,37	50,74	0,33	0,28	9,4370
5	k_6_40_5al_50	56,81	32,32	-12,40	34,61	339,02	31,46	24,72	35,19	0,34	0,27	20,7800
10	k_6_40_10al_50	65,70	27,47	-13,19	30,47	334,35	41,50	34,94	49,04	0,33	0,28	10,3880

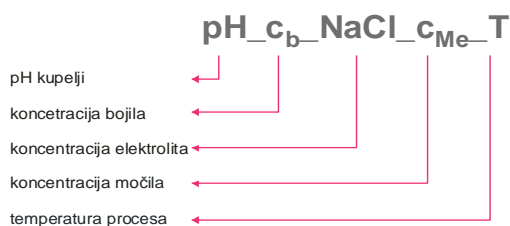
Tablica 12. Koloristički parametri uzoraka predobrađenih bakrovim(II) sulfat pentahidratom ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 50 °C u odnosu na koncentraciju močila

Me (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
0	k_6_40_0_50	81,03	13,09	-10,60	16,85	321,01	60,87	58,53	75,51	0,31	0,30	2,1950
0,5	k_6_40_05cu_50	65,70	16,15	-12,39	20,35	322,50	37,89	34,93	48,27	0,31	0,29	8,1910
1	k_6_40_1cu_50	66,15	16,53	-12,02	20,44	323,96	38,61	35,51	48,66	0,31	0,29	7,9220
3	k_6_40_3cu_50	67,45	15,98	-12,39	20,23	322,21	40,22	37,23	51,19	0,31	0,29	7,0860
5	k_6_40_5cu_50	62,97	16,86	-12,93	21,25	322,50	34,58	31,55	44,44	0,31	0,29	10,1620
10	k_6_40_10cu_50	65,02	15,96	-12,35	20,17	322,27	36,93	34,07	47,13	0,31	0,29	8,5170

Tablica 13. Koloristički parametri uzoraka predobrađenih željezovim(II) sulfat heptahidratom ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 50 °C u odnosu na koncentraciju močila

Me (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
0	k_6_40_0_50	81,03	13,09	-10,60	16,85	321,01	60,87	58,53	75,51	0,31	0,30	2,1950
0,5	k_6_40_05fe_50	61,32	10,32	-9,16	13,80	318,41	30,77	29,61	38,79	0,31	0,30	10,1010
1	k_6_40_1fe_50	59,70	10,71	-8,73	13,82	320,80	29,03	27,79	36,21	0,31	0,30	11,4210
3	k_6_40_3fe_50	57,21	11,45	-8,18	14,07	324,44	26,52	25,14	32,57	0,31	0,30	13,7780
5	k_6_40_5fe_50	57,69	11,61	-6,09	13,11	332,3	27,07	25,63	31,65	0,32	0,30	13,4470
10	k_6_40_10fe_50	58,01	10,34	-5,31	11,63	332,81	27,10	25,97	31,50	0,32	0,31	12,8400

OZNAČAVANJE UZORAKA:



* detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada

Tablica 14. Koloristički parametri uzoraka predobrađenih kalij alumunij sulfat dodekahidratom ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 100 °C u odnosu na koncentraciju močila

Me (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
0	k_6_40_0_100	78,05	15,04	-11,20	18,75	323,33	56,36	53,29	69,86	0,31	0,30	3,0210
0,5	k_6_40_05al_100	60,38	27,94	-13,26	30,93	334,61	34,55	28,54	40,84	0,33	0,27	15,1760
1	k_6_40_1al_100	60,15	27,05	-13,41	30,19	333,63	34,01	28,28	40,63	0,33	0,27	15,0420
3	k_6_40_3al_100	64,29	22,42	-12,25	25,54	331,35	37,95	33,15	45,88	0,32	0,28	10,2640
5	k_6_40_5al_100	56,86	24,62	-12,64	27,67	332,83	29,47	24,78	35,45	0,33	0,28	17,9090
10	k_6_40_10al_100	65,06	22,89	-12,40	26,03	331,56	39,14	34,13	47,25	0,32	0,28	9,8610

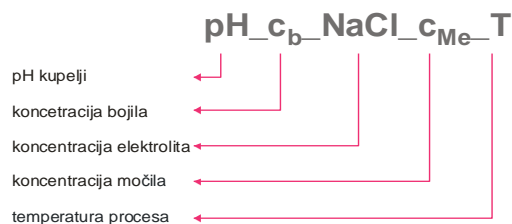
Tablica 15. Koloristički parametri uzoraka predobrađenih bakrovim(II) sulfat pentahidratom ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 100 °C u odnosu na koncentraciju močila

Me (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
0	k_6_40_0_100	78,05	15,04	-11,20	18,75	323,33	56,36	53,29	69,86	0,31	0,30	3,0210
0,5	k_6_40_05cu_100	71,98	8,58	-7,77	11,57	317,84	44,23	43,63	54,38	0,31	0,31	4,3700
1	k_6_40_1cu_100	71,13	8,55	-7,55	11,41	318,56	42,98	42,37	52,67	0,31	0,31	4,6970
3	k_6_40_3cu_100	71,68	8,47	-7,50	11,31	318,48	43,76	43,19	53,58	0,31	0,31	4,4830
5	k_6_40_5cu_100	70,71	10,47	-6,64	12,40	327,61	43,03	41,77	51,07	0,32	0,31	5,1210
10	k_6_40_10cu_100	69,62	8,41	-6,82	10,83	320,94	40,79	40,21	49,41	0,31	0,31	5,3000

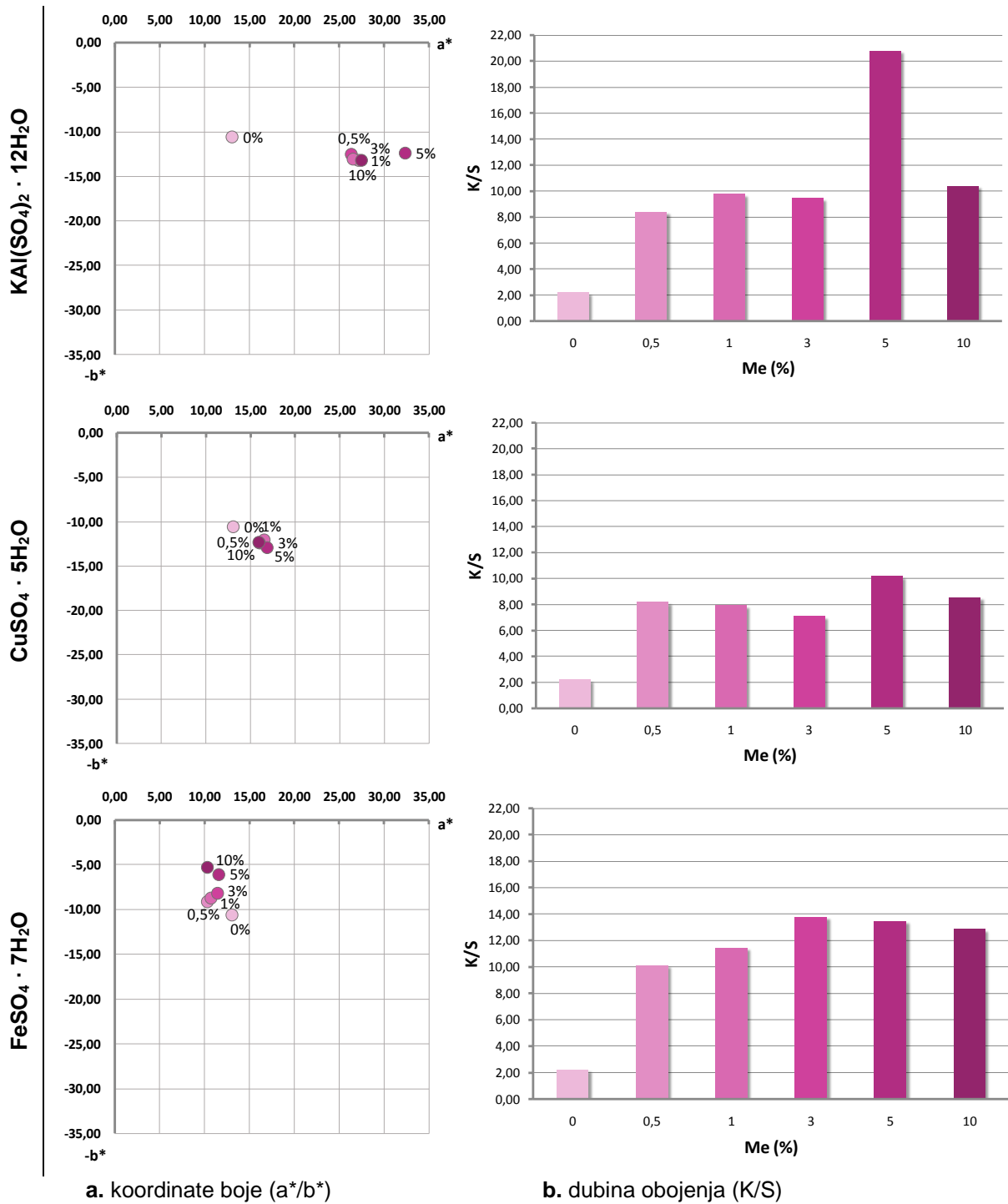
Tablica 16. Koloristički parametri uzoraka predobrađenih željezovim(II) sulfat heptahidratom ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 100 °C u odnosu na koncentraciju močila

Me (%)	Uzorak	L*	a*	b*	C*	h	X	Y	Z	x	y	K/S
0	k_6_40_0_100	78,05	15,04	-11,20	18,75	323,33	56,36	53,29	69,86	0,31	0,30	3,0210
0,5	k_6_40_05fe_100	58,55	8,89	-7,90	11,89	318,40	27,31	26,54	34,06	0,31	0,30	11,9420
1	k_6_40_1fe_100	56,71	8,39	-6,92	10,88	320,47	25,27	24,63	31,05	0,31	0,30	13,4390
3	k_6_40_3fe_100	58,64	9,11	-7,72	11,94	319,69	27,46	26,64	34,05	0,31	0,30	11,9270
5	k_6_40_5fe_100	52,63	10,13	-6,07	11,81	329,09	21,72	20,71	25,82	0,32	0,30	18,4010
10	k_6_40_10fe_100	58,86	7,71	-5,73	9,61	323,37	27,36	26,88	32,86	0,31	0,31	11,5100

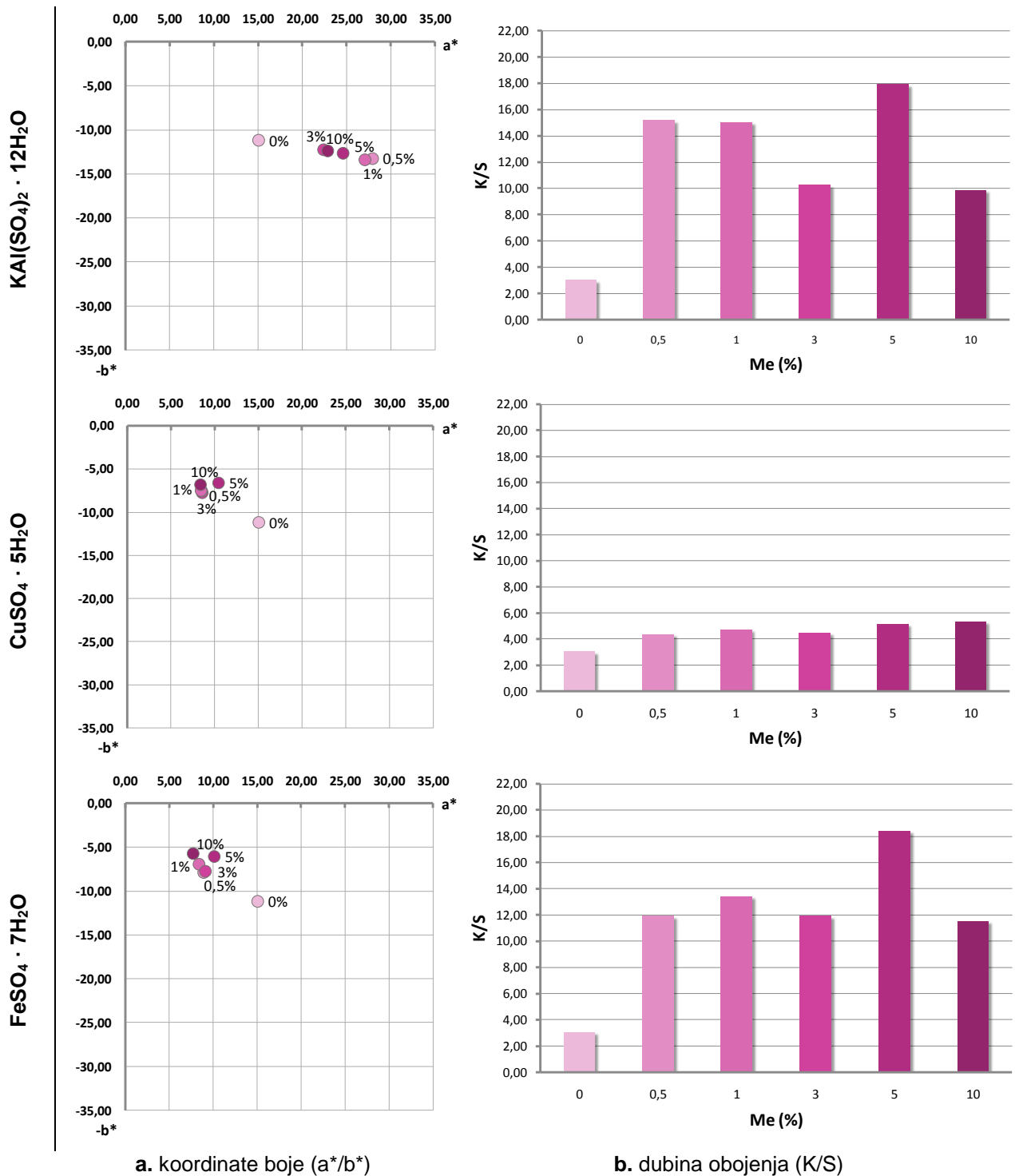
OZNAČAVANJE UZORAKA:



*detaљno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada



Slika 27. Koordinata boje (a^*/b^*) i dubine obojenja (K/S) uzoraka predobrađenih s kalij alumunij sulfat dodekahidratom ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), bakrovim(II) sulfat pentahidratom ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), željezovim(II) sulfat heptahidratom ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) bojadisanih na temperaturi od 50 °C u odnosu na koncentraciju močila



Slika 28. Koordinata boje (a*/b*) i dubine obojenja (K/S) uzoraka predobrađenih s kalij alumunij sulfat dodekahidratom (KAl(SO₄)₂ · 12H₂O), bakrovim(II) sulfat pentahidratom (CuSO₄ · 5H₂O), željezovim(II) sulfat heptahidratom (FeSO₄ · 7H₂O) bojadisanih na temperaturi od 100 °C u odnosu na koncentraciju močila

Potvrđeno je da primjena močila bitno utječe na dobivenu dubinu obojenja, te da se kod koncentracije metala od 3% na masu materijala dobiva zadovoljavajuća dubina obojenja (sl. 28b.). Primjena veće koncentracije metala može imati negativne ekološke učinke jer suvišak metala zaostaje na tekstilnom materijalu te može štetno utjecati na zdravlje ljudi preko kože pri nošenju ili kao sadržaj otpadnih voda pri njezi tekstila [26].

Drugi bitan učinak primjene soli metala je utjecaj na kolorističke parametre. U a*/b* grafikonima (sl. 28a.) uočava se da se svi uzorci nalaze u IV. kvadrantu koordinatnog sustava, tj. da su crveno-plavog tona (purpurnog). Uzorci predobrađeni $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ imaju najveću vrijednost tona koji se kreće u rasponu između 330° i 340° . Kod predobrade sa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ veći je utjecaj plavog tona. Vrijednosti tona za uzorke obrađene sa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ padaju te se kreću u rasponu vrijednosti od 318° do 327° , a uzorci predobrađenim $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($h = 318^\circ - 332^\circ$). Međutim zbog male vrijednosti kromatičnosti i svjetline uzorci predobrađeni sa $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ subjektivno se mogu svrstati u akromatske tonove (sivo-ljubičasti).

4.2.5. Postojanost obojenja tekstilnih pamučnih materijala bojadisanih košenil bojilom

Obzirom na potencijalnu primjenu proizvoda provedeno je ispitivanje uporabne postojanosti obojenja tekstilnih pamučnih materijala bojadisanih košenil bojilom na pranje i umjetno osvjetljavanje.

Pranje je provedeno:

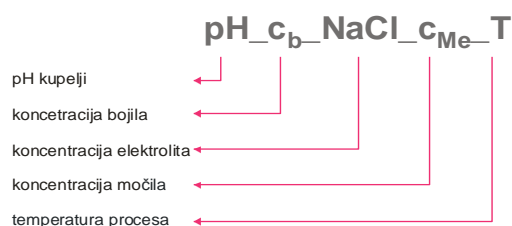
- u otopini 5 g/l marsejskog (tekstilnog) sapuna i 2 g/l Na_2CO_3 (pH 10)
- u otopini 0,5 g/l industrijskog deterdženta Kemopon 30, CHT Bezema (pH 6)

Ispitivanje postojanosti obojenja na osvjetljavanje provedeno je na aparatu Xenotest 150, Atlas u vremenu od 30 minuta što odgovara osvjetljavanju u prirodnim uvjetima u trajanju od 5 sati. Rezultati su prikazani u tablici 17.

Tablica 17. Postojanost obojenja na pranje kod pH 6, pranje kod pH 10 i umjetno osvjetljavanje

Uzorak	Obrada	dL	da	db	dC	dh	dE
k_6_0_0_100	Pranje pH 6	1,63	-1,69	-0,43	-1,13	-1,33	2,38
	Pranje pH 10	5,71	-5,06	-1,18	-2,9	-4,31	7,72
	Umjetno osvjetljavanje	2,56	-0,95	-0,25	-0,65	-0,74	2,74
k_6_40_0_50	Pranje pH 6	4,12	-3,09	0,15	-2,38	-1,98	5,15
	Pranje pH 10	8,41	-7,04	-0,12	-4,54	-5,39	10,97
	Umjetno osvjetljavanje	5,91	-2,95	0,05	-2,21	-1,95	6,61
k_6_40_0_100	Pranje pH 6	2,71	-2,47	0,23	-2,07	-1,37	3,68
	Pranje pH 10	8,69	-6,23	0,9	-5,2	-3,55	10,73
	Umjetno osvjetljavanje	4,02	-1,77	0,26	-1,56	-0,89	4,4
k_6_40_5al_50	Pranje pH 6	2	-0,75	-0,22	-0,62	-0,48	2,14
	Pranje pH 10	31,02	-24,35	1,62	-21,21	-12,06	39,46
	Umjetno osvjetljavanje	1,89	-0,06	0,59	-0,27	0,53	1,98
k_6_40_5al_100	Pranje pH 6	-0,79	-4,24	0,95	-4,22	-1,03	4,42
	Pranje pH 10	21,95	-13,86	1,85	-12,81	-5,62	26,03
	Umjetno osvjetljavanje	-1,79	-3,29	1,49	-3,61	-0,07	4,03
k_6_40_5cu_50	Pranje pH 6	2,39	-0,04	-0,79	0,46	-0,64	2,52
	Pranje pH 10	21,86	-7,3	1	-5,96	-4,33	23,07
	Umjetno osvjetljavanje	3,88	-0,12	0,04	-0,12	-0,04	3,88
k_6_40_5cu_100	Pranje pH 6	1,74	1,01	0,92	0,21	1,35	2,21
	Pranje pH 10	13,84	-2,37	1,77	-2,94	-0,32	14,15
	Umjetno osvjetljavanje	1,07	2,01	0,83	1,09	1,88	2,42
k_6_40_5fe_50	Pranje pH 6	-0,02	0,4	1,02	-0,23	1,07	1,09
	Pranje pH 10	19,02	-4,84	6,05	-6,49	4,23	21,18
	Umjetno osvjetljavanje	0,06	-0,03	3,64	-2,07	2,99	3,64
k_6_40_5fe_100	Pranje pH 6	1,03	0,07	-0,79	0,48	-0,63	1,3
	Pranje pH 10	18,31	-4,05	1,67	-4,3	-0,81	18,83
	Umjetno osvjetljavanje	3,7	-0,5	-0,39	-0,21	-0,6	3,76

OZNAČAVANJE UZORAKA:



*detaljno objašnjenje procesnih parametara u eksperimentalnom dijelu rada

Za ispitivanje uporabne postojanosti na pranje i svjetlo izabrani su uzorci koji zastupaju svaki od ispitivanih parametara (temperatura, dodatak elektrolita, predobrada metalima, dodatak elektrolita) (tab. 17.), a dobiveni rezultati prikazani su kroz ukupnu razliku u boji (dE).

Bolja postojanost kod svih uzoraka predobrađenima solima metala potvrđuje reakciju košenil bojila s ionima metala pri čemu nastaju pozitivno nabijeni stabilni kompleksi koji stvaraju koordinacijsku vezu s negativno nabijenim celuloznim materijalom. Kod uzoraka koji nisu predobrađeni solima metala stvara se slabija vodikova veza što rezultira lošijom postojanošću. Lošija postojanost dobivena je kod uzoraka bojadisanih bez dodatka elektrolita i kod niže temperature.

Dobivena je očekivano loša postojanost pranjem uzoraka u otopini marsejskog sapuna uz dodatak natrijevog karbonata (pH 10). Razlika u boji (dE) ovako tretiranih uzoraka veća je od 7 u odnosu na ne tretirane uzorke. Ovi uvjeti nisu pogodni pranje odnosno njegu tkanina bojanih prirodnim bojilima koja su najčešće u skupini kiselo-močilskih bojila. Ovo je potvrđeno pranjem bojadisanih uzoraka u otopini industrijskog deterdženta Kemopon, čija pH vrijednost iznosi 6. Kod svih uzoraka uočava se najveći utjecaj razlike u vrijednosti svjetline (dL) na ukupnu razliku u boji (dE). Dok najvažnija, vrijednost tona (h) odnosno razlika u tonu boje (dh) ima najmanja odstupanja.

4.2.6. UPF vrijednosti (Ultraviolet Protection Factor)

Dobiveni rezultati određivanja UPF vrijednosti dokazuju da se bojadisanjem tekstila bojilom košenil uz potrebu močila može bitno utjecati na zaštitna svojstva pamučnog materijala od Sunčevog zračenja. Sunčevo zračenje dijeli se na tri područja: UV-A (320 – 400 nm), UV-B (290 – 320 nm) i UV-C (100 - 290 nm). Štetno UV-C zračenje ne dolazi do površine Zemlje jer ga apsorbira ozonski omotač u stratosferi. Ozon ne apsorbira zračenje valnih duljina kraćih od 300 nm (ultraljubičasto područje) te taj dio Sunčevog zračenja štetno djeluje na zdravlje ljudi, može izazvati rak kože, slabljenje imuno sustava [60]. Obzirom na oštećenje Zemljinog ozonskog omotača zaštitna svojstva tekstila od UV zračenja postaju iznimno važno svojstvo. U tablici 18 prikazane su UPF vrijednosti ispitivane pamučne tkanine u ovisnosti o procesnim parametrima.

Rezultati su kategorizirani prema normi AS/NZS 4399:1996: ocjena 15 (dobra zaštita), 30 (vrlo dobra zaštita), 50+ (odlična zaštita). Tkanine bojadisane košenilom (bez dodatka elektrolita i korištenja močila) imaju UPF vrijednost u rasponu od 10 do 15. Dodatkom elektrolita povećava se iscrpljenje bojila, UPF vrijednost tkanina raste do 20. Bitno povećanje UPF vrijednosti postignuto je korištenjem močila. Za uzorke obrađene $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ iznosi do 40, sa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ do 35, a najviše sa $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vrijednosti postignute su za tj. UPF 50+.

Tablica 18. UPF vrijednosti pamučne tkanine bojadisane košenil bojilom

Uzorak	Prosječni UPF	Prosječni UVA	Prosječni UVB	Stand Dev.	Stand pogreška	Izračunati UPF	Ocjena
0_0_0_0	18,705	4,942	3,881	2,169	2,690	16,015	15
k_0_40_0_50	18,061	4,926	3,678	2,014	2,498	15,563	15
k_0_40_0_100	19,015	4,609	3,525	0,929	1,151	17,863	15
k_1_0_0_100	12,884	6,975	6,104	1,225	1,519	11,365	10
k_2_0_0_100	14,115	6,277	5,533	0,438	0,543	13,571	10
k_3_0_0_100	12,524	7,247	6,367	0,984	1,220	11,304	10
k_4_0_0_100	13,001	6,976	6,375	0,986	1,223	11,779	10
k_6_0_0_100	13,988	6,478	5,424	0,977	1,211	12,776	10
k_8_0_0_100	16,248	5,525	4,764	1,519	1,884	14,364	10
k_10_0_0_100	22,052	3,973	3,513	1,883	2,334	19,717	15
k_12_0_0_100	18,322	4,819	4,189	0,472	0,585	17,737	15
k_6_40_0_50	24,669	3,609	3,005	4,102	5,087	19,583	20
k_8_40_0_50	47,720	1,663	1,480	8,764	10,867	36,853	35
k_10_40_0_50	26,102	3,341	2,765	2,008	2,490	23,612	20
k_12_40_0_50	33,884	2,464	2,206	3,007	3,729	30,155	30
k_6_40_0_100	21,805	4,069	3,502	2,185	2,709	19,096	15
k_8_40_0_100	24,526	3,556	3,166	1,770	2,195	22,331	20
k_10_40_0_100	25,340	3,408	2,990	1,130	1,404	23,938	20
k_12_40_0_100	23,061	3,788	3,428	0,472	0,585	22,476	20
k_6_40_05al_50	39,336	2,101	2,518	8,999	11,159	28,177	30
k_6_40_1al_50	49,101	1,688	2,165	13,938	17,283	31,817	35
k_6_40_3al_50	26,620	3,286	3,481	3,427	4,249	22,371	20
k_6_40_5al_50	39,524	2,150	2,541	7,517	9,321	30,203	30
k_6_40_10al_50	36,597	2,298	2,574	5,991	7,429	29,168	30
k_6_40_05al_100	37,502	2,253	2,824	6,865	8,513	28,989	30
k_6_40_1al_100	53,612	1,503	2,085	11,389	14,122	39,490	40
k_6_40_3al_100	29,558	2,907	3,166	3,350	4,155	25,404	25
k_6_40_5al_100	47,128	1,678	2,210	3,682	4,565	42,563	40
k_6_40_10al_100	36,092	2,360	2,783	7,119	8,827	27,265	25
k_6_40_05cu_50	30,086	2,880	3,005	1,093	1,356	28,730	25
k_6_40_1cu_50	34,215	2,479	2,716	3,598	4,462	29,753	25
k_6_40_3cu_50	36,796	2,250	2,537	3,130	3,881	32,915	30
k_6_40_5cu_50	44,061	1,902	2,243	7,129	8,840	35,222	35
k_6_40_10cu_50	45,344	1,779	2,166	6,100	7,564	37,780	35
k_6_40_05cu_100	28,187	3,104	3,172	2,090	2,591	25,596	25
k_6_40_1cu_100	26,785	3,246	3,278	2,302	2,854	23,931	20
k_6_40_3cu_100	47,055	1,685	2,060	6,102	7,567	39,489	35
k_6_40_5cu_100	43,522	1,930	2,312	8,435	10,460	33,062	30
k_6_40_10cu_100	33,714	2,612	2,825	5,915	7,335	26,379	25
k_6_40_05fe_50	35,864	2,402	2,538	3,327	4,125	31,738	30
k_6_40_1fe_50	43,353	1,977	2,206	8,230	10,205	33,148	30
k_6_40_3fe_50	51,501	1,587	1,912	8,169	10,129	41,372	40
k_6_40_5fe_50	114,856	0,632	1,082	28,672	35,553	79,303	50+
k_6_40_10fe_50	81,382	0,907	1,304	11,827	14,665	66,717	50+
k_6_40_05fe_100	39,221	2,155	2,382	2,603	3,227	35,994	35
k_6_40_1fe_100	44,625	1,892	2,149	5,696	7,063	37,562	35
k_6_40_3fe_100	59,004	1,307	1,752	8,302	10,294	48,710	40
k_6_40_5fe_100	92,982	0,764	1,226	6,610	8,197	84,785	50+
k_6_40_10fe_100	74,301	1,037	1,472	17,942	22,248	52,053	50+

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog znanstveno-istraživačkog rada, a u skladu s postavljenim ciljevima slijede zaključci:

- Spektrofotometrijskom analizom vodene otopine košenil bojila u ultraljubičastom i vidljivom (UV/VIS) dijelu spektra potvrđena je važnost pH vrijednosti kao procesnog parametra jer s promjenom pH vrijednosti dolazi do reakcija na hidroksilnim, karbonilnim i karboksilnim skupinama karminske kiseline.
- FTIR-ATR spektrofotometrijskom analizom trgovačkog košenil bojila potvrđena je njegova kemijska struktura tj. karminska kiselina.
- Bojadisanjem pamučnog materijala košenil bojom dokazano je da se ovom metodom dobivaju plavo-crvena (purpurna) obojenja tj. vrijednost tona h iznosi od 300° do 350°.
- Dokazano je da se najveća dubina obojenja (K/S) dobiva u kiselim uvjetima (pH 3,32) uz dodatak 40 g/l NaCl (elektrolit).
- Na širinu palete tonova i uporabna svojstva bitno utječe predobrada tekstilnog materijala solima metala ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ i $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) pri čemu je optimalna koncentracija metala 5% (obzirom na masu tekstilnog materijala).
- Obzirom na kemijsku strukturu i bojadisarska svojstva potvrđeno je da košenil spada u kiselo močilska bojila (eng. mordant dyes).
- Pamučni materijal bojadisan košenil bojom ima dobru postojanost na pranje (u neutralnim uvjetima) i svjetlo.
- Dokazano je da tekstilni materijal bojadisan košenil bojom pruža dobru zaštitu od štetnog sunčevog zračenja tj. ovako obrađeni materijal ima veću UPF vrijednost (do UPF 50+) od neobrađenog.
- Obzirom na dobivena estetska i funkcionalna svojstva, može se preporučiti primjena pamučnih tkanina bojanih košenilom pri zahtjevu ružičasto-ljubičastih tonova boje i kada se očekuje dulje izlaganje Suncu.

Na temelju donesenih zaključaka potvrđuje se postavljena hipoteza tj. prirodna košenil bojila životinjskog podrijetla ekstrahirana iz *Dactylopius coccus* mogu se koristiti za bojadisanje celuloznih tekstilnih materijala purpurnog tona uz dobivanje dobrih uporabnih postojanosti te poboljšanog svojstva zaštite od Sunčevog zračenja (UPF vrijednost).

6. ZAHVALE

Zahvaljujem Martini Knežević, djelatnici tvrtke Brenntag Hrvatska d.o.o na pomoći oko nabavljanja prirodnog bojila Košenil

Iskreno zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Martinii Iri Glogar na pomoći i sugestijama u području definiranja psiholoških parametara obojenja.

Zahvaljujem na podršci asistentici Ivi Matijević, mag. ing. techn. text. te na pomoći u području IR spektrofotometrije.

Branki Brkić, dipl. ing. i Zlatku Jurkoviću najiskrenije zahvaljujem na pomoći pri radu u laboratoriju.

Zahvaljujem na suradnji pri određivanju postojanosti obojenja na umjetno osvjetljavanje djelatnicama tvornice Varteks d.d., Varaždin, Štefici Jović, dipl. ing. i Spomenki Kanjir, dipl. ing.

Posebno zahvaljujem roditeljima i obitelji na razumijevanju i podršci kroz cijeli studij.

Najviše zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Ani Sutlović, na neizmjerljivoj podršci te usmjeravanju, poticanju i ohrabriranju u najvažnijim trenucima tijekom izrade rada, ali i tijekom studija.

7. POPIS LITERATURE

1. *Colour Indeks*, Vol. 3, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 1971
2. Brenko, A.; Randić, M.: *Izložba „Moć boje“*, Etnografski muzej, ISBN 978-953-6273-40-9, Zagreb, 2009, 7-153
3. Enciklopedija LZ, Bojila, JLZ, Zagreb, 1966, 433
4. Parac-Osterman, Đ.: *Osnove o boji i sustavi vrednovanja*, II. Izdanje, Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013, 3-5
5. Parac-Osterman, Đ.: *Osnove o boji i sustavi vrednovanja*, Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007
6. Nadiger, G. S.; Sharma, K. P.; Jarag, P.: *Screening of natural dyes*, Colourage 2004, 51 (annual), 130-137
7. Schwepe, H. *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis, Ecomed*, Landsberg am Lech, 1992
8. Sekar, N.: *Application of natural colourants to textiles – principles and limitations.*, Colourage, 1999, 46 (7), 33-34
9. Teli, M. D.; Paul, R.; Pardeshi, P. D.: *Natural dyes: Classification, chemistry and extraction methods*, Part – I: Chemical classes, extraction methods and future prospects. Colourage, 2000, 47 (12), 43-48
10. Teli, M. D.; Paul, R.; Pardeshi, P. D.: *Natural dyes: Classification, chemistry and extraction methods*, Part – I: Chemical classes, extraction methods and future prospects. Colourage, 2001, 48 (4), 51-55
11. Hofenk de Graaff, J. H.: *The Colorful Past, Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuff*, Abegg – Stiftung and Archetype Publications Ltd. Riggisberg and London, 2004, 52-84
12. Trotman, E. R.: *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres*, Charles Griffin & Co LTD, London, 1970
13. Bird, C. L.; Boston W. S.: *The Theory of coloration of textiles*, Dyers Company Publications Trust, Bradford, 1975
14. Zollinger, H.: *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH, New York, 1987
15. Goodwin, J. A.: *Dyer's Manual*, Pelhambooks, Stephen Greene Press, Middlesex, 1990
16. Doran, A.: *Latest developments in the low-temperature dyeing of wool with 1:2 metal-complex and milling acid dyes*, JSDC, 1993, 109 (1), 15-20
17. Engeler, E.: *Wollfarbstoff - Gammen und ihr ökologisches Umfeld*, Textilveredlung,

- 1997, 32 (7-8), 156-161
18. Sutlović, A.: *Studij prirodnih bojila – doprinos humanoј ekologiji*, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, 11.7. 2008., 123 str.
 19. Imming, P.; Zentgraf, M.; Imhof, I.: *Welche Farbe hatteder antike Purpur?*, *Textilveredlung*, 2000, 35 (9-10), 22-24
 20. Grdenić, D.: *Purpur i grimiz*, *Priroda*, 2002, 6-8
 21. Pötsch, W. R.: *Naturfarbstoffherstellung aus Waidpflanzen: Gesankals Qualitätsmerkmal*, *Melliand Textilberichte*, 2002, 83 (3), 170-171
 22. Brückner, U.: *Zur Echtheit von Färbungen mit ausgewählten Naturfarbstoffen auf Synthesefasergewebe*, *Textilveredlung*, 1997, 32 (5-6), 112-116
 23. Lokhande, H. T.; Dorugade, V. A.; Sandep R. N.: *Application of Natural Dyes.*, *American Dyestuff Reporter*, 1999, 88 (2), 29-34
 24. Samanta, A. K.; Singhee, D.; Sethia, M.: *Application of single and mixture of selected natural dyes on cotton fabric: A scientific approach*, *Colourage*, 2003, 50 (10), 29-42
 25. Tomić, P.: *Bojanje i šaranje jaja*, *Glasnik Etnografskog muzeja u Beogradu*, knjiga XX, Beograd; 1957, 20-22
 26. Parac-Osterman Đ.; Karaman B.: *Osnove teorije bojenja tekstila*, Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013.
 27. Gullan, P.J.; Miller, D.R.; Cook, L.G.: *Gall-inducing scale insects*, Science Publishers Inc. New Hampshire, USA, 2004, 159-229
 28. Buttler Greenfield, A.: *A Perfect Red*, Empire, Espionage and the Quest for the Colour of Desire, Black Swan, London, 2005, 103-117
 29. <https://i.ytimg.com/vi/99oMhltTBjg/maxresdefault.jpg> *Pristupljeno: 2017-03-06*
 30. Taylor G.W.: *Survey of the red insect dyes*, *Dyes on Historical and Archaeological Textiles*, (3) 22-5
 31. Leš, M.: *Prirodna bojila grimiznog i purpurnog tona*, Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015, 16-23
 32. <http://mamba.bio.uci.edu/~pjbryant/biodiv/hemipt/Dactylopius5.jpg> *Pristupljeno: 2017-03-06*
 33. http://primaire.recitus.qc.ca/sites/default/files/images/nn_80ee01de505998.jpg *Pristupljeno: 2017-03-23*
 34. <http://static3.businessinsider.com/image/4f747bf869bedd6277000006-590/the-controlled-way-uses-these-little-baskets-called-zapotec-nests-which-contain-female-insects-they-leave-the-nest-do-their-work-on-the-cactus-and-breed-before-the-cycle-is-over.jpg> *Pristupljeno: 2017-04-02*
 35. <https://www.youtube.com/watch?v=1qSQuBW4GKk>
 36. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/46/Munsell_1929_color_solid_cyli

- ndrical_coordinates.png *Pristupljeno:* 2017-04-18
37. <http://tiyana.net/wp-content/uploads/2016/12/Color-Wheel.jpg>
Pristupljeno: 2017-03-26
38. <http://www.historicalportraits.com/Artworkimages/Vander%20Muelen%20Elizabeth%201%20z.jpg> *Pristupljeno:* 2017-04-12
39. https://ichef.bbci.co.uk/images/ic/976x549_b/p01qtrdq.jpg
Pristupljeno: 2017-04-19
40. Petroviciu, I. et. al.: *A discussion on the red anthraquinone dyes detected in historic textiles from Romanian collections*, e-Preservation Science, 9 (2012) 90-96
41. Manhita, A. et. al.: *Extracting natural dyes from wool-an evaluation of extraction methods*, Anal Bioanal Chem 400 (2011) 1501–1514
42. Gulmini, M. et. al.: *Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach*, Dyes and Pigments 98 (2013) 136-145
43. Karapanagiotis, I. et. al.: *Identification of materials in post – Byzantine textiles from Mount Athos*, Journal of Archaeological Science 38 (2011) 3217-3223
44. Lech, K.; Jarosz, M.: *Novel methodology for the extraction and identification of natural dyestuffs in historical textiles by HPLC–UV–Vis–ESI MS, Case study: chasubles from the Wawel Cathedral collection*, Anal Bioanal Chem 399 (2011) 3241–3251
45. Prikhodko, S.: *New advancements in SERS dyed detection using inter faced SEM and Raman Spectromicroscopy (μ RS)*, J. Raman Spectrosc. 46 (2015) 632–635
46. Grygar, T. et. al.: *Electrochemical analysis of natural solid organic dyes and pigments*, J Solid State Electrochem 7 (2003) 706–713
47. Arroyo - Figueroa, G. et. al.: *Cotton fabric dyeing with cochineal extract: influence of mordant concentration*, Coloration Technology, 127 (2010) 1-8
48. European Technology Platform for the Future of Textile and Clothing: *Towards a 4th Industrial Revolution of Textiles and Clothing*, Lutz, W., Listopad 2016, Brusseles, Belgija 2016, *Dostupan na:* <http://www.textile-platform.eu> *Pristupljeno:* 2017-04-11
49. Petronijević, B. R.: *Ispitivanje mogućnosti primene novih metoda za kontrolu upotrebe prirodnih i veštačkih boja kod proizvoda od mesa*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet veterinarske medicine, disertacija, Beograd, 2013.
50. Zarkogianni, M. et. al.: *Colour and fastness of natural dyes: revival of traditional dyeing techniques*, Coloration Technology, 127 (2010) 18-27
51. Ghorpade, B.; Dervekar, M.; Vankar, P. S.: *Eco friendly cotton dyeing with Sappan wood dye using ultra sound energy*, Colourage, 47 (2000) 1, 27-30
52. Kamel, M. M.: *Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye. Part 2: Cationization of cotton using Quat 188*, Industrial Crops and Products 34 (2011) 1410– 1417

53. Mukhopadhyay, M.: *A pragmatic approach to super critical fluid dyeing of textile fibres with natural dyes*, Colourage 48 (2001) 8, 21-28
54. Vankar, P. S.; Shanker, R.; Verma, A.: *Enzymatic natural dyeing of cotton and silk fabrics without metal mordants*, Journal of Clean. Product., 15 (2007) 1441-1450
55. Nateri, S. A. et. al.: *Dyeing of polyamide fibre with cochineal natural dye*, Pigment & Resin Technology, 45/4 (2016) 252-258
56. Lokhande, H. T.; Dorugade, V. A.; Sandeep R. N.: *Applicaton of Natural Dyes on Polyester*, American Dyes tuff Reporter, 87 (1998) 9, 40-50
57. Agarwal, K. K.: *Problems and prospects of using natural dyes in an industrial enterprise*, Colourage, 50 (2003), 37-40
58. Talreja, D.; Talreja, P.; Mathur, M.: *Eco-friendliness of natural dyes*, Colourage, 50 (2003), 35-44
59. http://www.tsrc.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=88%3Aftir&catid=45%3Aequipment&Itemid=76&lang=hr *Pritupljeno*: 2017-04-21
60. Sutlović, A. et. al.: *UV Protection by Woolen Fabric Dyed with Natural Dyestuff; Sunscreens: Properties, Role in Skin Cancer Prevention and Health Effects*, Sharp, Sean Henry (ur.), New York, Nova Science Publishers, 2015, 113-142

8. SAŽETAK

Analiza svojstava celuloznih tekstilnih materijala bojadisanih prirodnim bojilom životinjskog podrijetla ekstrahiranim iz *Dactylopius coccus*

Valerija Ljubić

Bojadisanju tekstila košenil bojilom može se pristupiti kao dijelu europske baštine i očuvanja tradicijskih vrijednosti ali i kao izazovu suvremenih znanstveno-istraživačkih i tehnoloških projekata s ciljem primjene prirodnih resursa za dobivanje tekstilnih materijala visoke dodane vrijednosti. Osim toga, u teoretskom dijelu ovog rada, dan je naglasak na važnosti objektivnog vrednovanja boje u definiranju purpurnog tona.

U skladu s hipotezom da se prirodna košenil bojila životinjskog podrijetla ekstrahirana iz *Dactylopius coccus* mogu koristiti za bojadisanje celuloznih tekstilnih materijala purpurnog tona uz dobivanje dobrih uporabnih postojanosti te poboljšanog svojstva zaštite od Sunčevog zračenja (UPF vrijednost) provedena su istraživanja u smjeru realizacije ciljeva rada. Apsorpcijskom UV/VIS i FTIR-ATR spektrofotometrijom je analizirano trgovačko košenil bojilo te je dokazano da je prema kemijskoj konstituciji ovo bojilo karminska kiselina te je pH bitni procesni parametar. Proces bojadisanja pamučnog materijala prirodnim košenil bojilom proveden je uz optimiranje procesnih parametara: pH, vremena i temperature procesa bojadisanja, koncentracije bojila, dodataka elektrolita, predobrade tekstila solima metala. Dokazano je da je košenil bojilo iz skupine kiselo moćilskih bojila te da se uz dodatak elektrolita i korištenje soli metala kao močila može dobiti široka paleta tonova. Obzirom da se primjena soli metala (močila) kod bojadisanja prirodnim bojilima ističe kao osnovni nedostatak u radu je optimirana koncentracija močila pri čemu je dokazano da je optimalna koncentracija 5% (u odnosu na masu materijala). Povećanje koncentracije močila ne utječe bitno na povećanje dubine obojenja (K/S), a pri ovoj koncentraciji dobivaju se dobre uporabne postojanosti obojenja na pranje i svjetlo te poboljšanje svojstva zaštite tekstilnog materijala od Sunčevog zračenja (UPF vrijednost raste do 50+). Određivanjem kolorističkih parametra obojadisanih uzoraka prema CIEL*a*b* sustavu potvrđeno je subjektivno vrednovanje palete od kromatičnih ružičastih do akromatsko sivkasto plavih tonova. Od bojadisanih uzoraka izrađena je karta boja te predložena moguća primjena pamučnog materijala bojadisanog prirodnim bojilima obzirom na dobivena estetska i funkcionalna svojstva.

Ključne riječi: prirodna bojila, bojadisanje tekstila, *Dactylopius coccus*, košenil, karminska kiselina

9. SUMMARY

Analysis of the properties of cellulose textile materials dyed with animal origin natural colorants extracted from *Dactylopius coccus*

Valerija Ljubić

Textile dyeing can be accessed as a part of European heritage and preservation of traditional values, but also as a challenge for modern scientific and technological projects with the aim of applying natural resources to obtain high value added to textile materials. In addition, in the theoretical part of this paper, the emphasis is on the importance of objective color evaluation in the definition of purple tone. In accordance with the hypothesis that animal origin natural dyes extracted from *Dactylopius coccus* can be used for dyeing cellulose textile materials with good fastness and improved UV protection properties (UPF value), research has been conducted in the direction of achieving work objectives. Absorption UV / VIS and FTIR-ATR spectrophotometry were used to analyze the commercial cocheneal dye and it was proven dyestuff chemical constitution - carmine acid. Due to, and the pH was an essential process parameter. The process cotton material dyeing with natural cocheneal dye was carried out with the optimization of process parameters: pH, time and temperature of the dyeing process, dyestuff concentration, addition of electrolyte, pre-treatment of textile material with metal salts. It is proven that the cocheneal dyes from the group of acidic mordant dyes and with the addition of electrolytes and the use of metal salts as mordant, a wide range of tones can be obtained. Given that the application of metal salts (mordants) in dyeing with natural dyes points out as the main drawback in the paper, optimized mordant concentrations have been demonstrated, whereby the optimum concentration is 5% (relative to the mass of the material). Increasing the concentration of mordants does not significantly influence the increase in color depth (K/S), at this concentration, good colourfastness on washing and light is improved, as well as is improved the protection properties of textile materials from Solar Radiation (UPF value increases to 50+). By determining the coloristic parameters of the dyed samples according to CIEL*a*b*, the system confirmed the subjective evaluation of the palette from chromatic pink to acromatic grayish tones. From the dyed samples, a color map was prepared and the suggested application of cotton material painted with natural dyes was made in correlation of the obtained aesthetic and functional properties.

Keywords: natural dyes, textile dyeing, *Dactylopius coccus*, cocheneal, carmine acid

10. ŽIVOTOPIS

Valerija Ljubić rođena je u Koprivnici, 4. rujna 1993. godine. Nakon završene Opće gimnazije „Fran Galović“ 2012. godine, upisuje preddiplomski studij na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, smjer: Tekstilni i modni dizajn, kao redovan student uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i sporta Republike Hrvatske. Trenutno je student druge godine diplomskog studija Tekstilno-tehnološkog fakulteta na smjeru dizajn tekstila, s prosjekom ocjena 4,875. Tijekom studija javno je javno izlagala umjetnička ostvarenja u galeriji Vladimira Nazora na temu „Ponjave: kontinuitet u suvremenosti“ (2017.), u galeriji ULUPUH na temu „Identiteti“ (2016.), sudjelovala je na projekt - izložbi „Afrika, istraživanje, reciklaža“ u knjižnici Kustošija (2014.) te u okviru 9. Modnog ormara na temu velike žene povijesti, gdje je predstavila rekonstrukciju vjenčanice kraljice Viktorije (2015.). Dobitnica je nagrade Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta Znanstveno-istraživačkog centra za tekstil (Textile Science Research Centre (TSRC)) za umjetničko-istraživački rad iz područja tekstila (2017.). Sudjelovala je na STEM projektu Colorina u suradnji s Tehničkim muzejom „Nikola Tesla“ (2016.) te kao stručni suradnik na radionicama Tehničkog muzeja „Nikola Tesla“ vezanim uz prirodna bojila (2016.). U okviru aktivnosti vezanih uz popularizaciju znanosti kao koautor je prezentirala rad na znanstveno – stručnom savjetovanju Tekstilna znanost i gospodarstvo (TZG) (2017.). Aktivno se bavi fotografijom te je u suradnji s etnologima ostvarila izložbu fotografija pod nazivom „Okusi, mirisi i zvuci jeseni“ u galeriji „Ivana Sabolića“ (2017.). Također, član je (volonter) u fotosekciji Kluba studenata elektrotehnike (KSET) gdje je završila tečaj analogne i digitalne fotografije (2015.). Volontirala je i u udruzi rehabilitacijskog centra Orlovac kao suradnik u likovnim radionicama.

11. PRILOZI

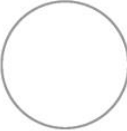



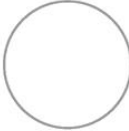
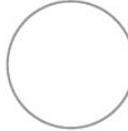

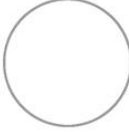
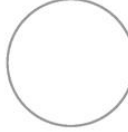

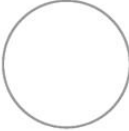
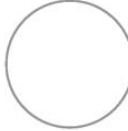

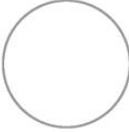
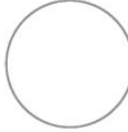












11.1. Karta obojadisanih uzoraka

Uzorci bojadisani košenil bojilom prikazani su u kartama boja (prilog 11.1.1. i 11.1.2.).

Ovako obrađeni materijali imaju veću UPF vrijednost (do UPF 50+) od neobrađenog.

- Zbog vjernosti prikaza u primjerku rada u tiskanom obliku su realizirani uzorci tkanina bojadisani košenil bojilom.

PRILOG 11.1.1.

	bez elektrolita	s elektrolitom T = 50°C	s elektrolitom T = 100°C
0%		UPF = 15 	UPF = 15 
1%	UPF = 10 		
2%	UPF = 10 		
3%	UPF = 10 		
4%	UPF = 10 		
6%	UPF = 10 	UPF = 20 	UPF = 15 
8%	UPF = 10 	UPF = 35 	UPF = 20 
10%	UPF = 15 	UPF = 20 	UPF = 20 
12%	UPF = 15 	UPF = 30 	UPF = 20 

PRILOG 11.1.2.

		C_{me} (%)				
		0,5%	1%	3%	5%	10%
T = 50°C	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	UPF = 30	UPF = 35	UPF = 20	UPF = 30	UPF = 30
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	UPF = 25	UPF = 25	UPF = 30	UPF = 35	UPF = 35
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	UPF = 30	UPF = 30	UPF = 40	UPF = 50+	UPF = 50+
T = 100°C	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	UPF = 30	UPF = 40	UPF = 25	UPF = 40	UPF = 25
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	UPF = 25	UPF = 20	UPF = 35	UPF = 30	UPF = 25
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	UPF = 35	UPF = 35	UPF = 40	UPF = 50+	UPF = 50+

11.2. Prijedlog primjene pamučnog materijala bojadisanog prirodnim košenil bojilom

Obzirom na dobivena estetska i funkcionalna svojstva, tj. dobivene ružičasto - ljubičaste tonove boje te visoku UPF vrijednost predložena je primjena pamučnog materijala bojadisanog košenil bojilom za izradu tekstilija na dječjim kolicima s ciljem zaštite od štetnog Sunčevog zračenja.

- Zbog vjernosti prikaza u primjerku rada u tiskanom obliku su realizirani uzorci tkanina bojadisani košenil bojilom.



