

---

## NEWS ABOUT DYEING NATURAL CELLULOSE FIBERS WITH ANIONIC DYE

**Milena Nikodijević**

University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Republic of Serbia, [nikmilena94@gmail.com](mailto:nikmilena94@gmail.com)

**Nemanja Vuckovic**

University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Republic of Serbia, [vucko989@gmail.com](mailto:vucko989@gmail.com)

**Dragan Djordjević**

University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Republic of Serbia, [drdrag64@gmail.com](mailto:drdrag64@gmail.com)

**Abstract:** News about the process of dyeing of natural cellulose fibers with anionic dye, with special reference to the color choice and the novelty that dyeing brings to them was investigated in this paper. Natural cellulose fibers like the flax fiber, come from a year-old herbaceous plant, there are different types of flax and each of them requires special climatic conditions. In ancient times, Egypt was the most famous country for producing these types of fibers. Flax as well as other natural cellulose fibers are used because of his excellent resistance on straining, low density, low cost, biodegradability and excellent properties such as flexibility, high specific strength and high specific modulus. Samples of natural cellulose fibers in the form of fabric were the following characteristics: longitudinal mass of warp and weft 73 and 63 tex, density of warp and weft wires 17 and 16 cm<sup>-1</sup>, surface mass of fabric 238 g·m<sup>-2</sup>. The samples has dyed with special types of anionic dyes at a temperature of 80 °C. One of them dyes was selected and used in the experiment because that dye has a good exhaustion. The dyeing with anionic dye was performed in a neutral or acidic bath depending on the color affinity and the depth of shade to be achieved. Anionic dyes are soluble in water and solubility is highly dependent of the chemical composition, especially on the content of sulfone groups in the molecule. The solubility increases with the temperature of the solution, and when the temperature drops, that gives a stable solution. The dyeing process at a higher temperature produces better results than at a lower temperature; with increasing concentration, the degree of dye depletion per unit mass of adsorbent (linen fabric) decreases. The highest dye concentrations applied and the longest dyeing time, the highest dye adsorption for the fiber occurs. Since the total fiber surface is larger than the outer surface, the dye molecule will be more rapidly adsorbed during dyeing than the additives present, which in this case does not exsist. The adsorption process continues until the equilibrium is reached between the color concentration in solution and the dye concentration in the fiber. Adsorption isotherm is of great importance for the study of the process of dyeing. The Langmuir linear isotherm is most effective in the particular case of simulating isothermal absorption. Adsorption isotherms describe different interaction phenomena between adsorbates and adsorbents existing at the phase boundary and give a correlation between adsorbent capacity and residual adsorbate concentration. The process of dyeing of fabric of natural cellulose fibers with the selected anionic dye partially solves the problem of the large amount of electrolytes and surfactants in the wastewater after dyeing. For even better results, it is necessary to carefully select the proper composition of the bath and the dyeing method, elaborate the dyeing phase to achieve better dyeing of the fibers, that is, better depletion. It has been found that dyeing - adsorption depends on the contact time, temperature and initial dye concentration.

**Keywords:** ionic dye, linen fabric, dyeing, Langmur's isotherm

## NOVINE KOD BOJENJA PRIRODNIH CELULOZNIH VLAKANA ANJONSKOM BOJOM

**Milena Nikodijević**

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Republika Srbija, [nikmilena94@gmail.com](mailto:nikmilena94@gmail.com)

**Nemanja Vučković**

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Republika Srbija, [vucko989@gmail.com](mailto:vucko989@gmail.com)

**Dragan Đorđević**

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Republika Srbija, [drdrag64@gmail.com](mailto:drdrag64@gmail.com)

**Izvod:** U ovom radu je istraženo bojenje prirodnih celuloznih vlakana anjonskom bojom sa posebnom naznakom na izbor boje i novosti koje donosi bojenje njima. Prirodna celulozna vlakna iz like, lanena vlakna, potiču od jednogodišnje zeljaste biljke, postoje različite vrste lana i svaka od njih zahteva posebne klimatske uslove.

U antičko vreme, Egipat je bio najpoznatija zemlja po proizvodnji ovih vrsta vlakana. Lan kao i druga prirodna celulozna vlakna koriste se zbog odlične otpornosti na naprezanje i kidanje, niske gustine, niske cene, biorazgradivosti i odličnih karakteristika kao što su fleksibilnost, visoka specifična jačina i visok specifičan modul.

Uzorci prirodnih celuloznih vlakana u obliku tkanine bili su sledećih karakteristika: podužna masa osnove i potke 73 i 63 tex, gustina žica osnove i potke 17 i 16 cm<sup>-1</sup>, površinska masa tkanine 238 g·m<sup>-2</sup>. Uzorci su bojeni posebnim tipovima anjonskih boja na temperaturi od 80 °C. Izabrana je ona koja se najviše iscrpljuje i kao takva je korišćena u eksperimentu. Bojenje anjonskom bojom je izvedeno u neutralnom ili kiselom kupatilu u zavisnosti od afiniteta boje i dubine nijanse koja se želi postići. Anjonske boje su rastvorljive u vodi, a rastvorljivost u velikoj meri zavisi od hemijskog sastava, posebno od sadržaja sulfonskih grupa u molekulu. Rastvorljivost se povećava sa povišenjem temperature rastvora, a kada se temperature snizi, dobija se stabilni rastvor. Proces bojenja na višoj temperaturi daje bolje rezultate nego na nižoj temperaturi; sa porastom koncentracije, smanjuje se stepen iscrpljenja boje po jedinici mase adsorbenta (lanena tkanina). Pri najvećim primenjenim koncentracijama boje i najdužem vremenu bojenja, dešava se i najveća adsorpcija boje za vlakno. Pošto je ukupna površina vlakana veća od spoljašnje površine, molekulu boje će se brže adsorbovati u toku bojenja nego prisutni dodaci, kojih u konkretnom slučaju nema. Proces adsorpcije se nastavlja do trenutka dok se ne uspostavi ravnoteža između koncentracije boje u rastvoru i koncentracije boje u vlaknu. Izoterma adsorpcija je od velikog značaja za istraživanje procesa bojenja. *Langmuir-ova* linearna izoterma je najefikasnija u konkretnom slučaju kod simuliranja izotermne adsorpcije. Adsorpcione izoterme opisuju različite fenomene interakcije između adsorbata i adsorbensa koji postoje na granici faza i daju korelaciju između kapaciteta adsorbensa i rezidualne koncentracije adsorbata. Postupkom bojenja tkanine od prirodnih celuloznih vlakana odabranom anjonskom bojom delom se rešava problem velike količine elektrolita i površinski aktivnih materija u otpadnoj vodi posle bojenja. Za još bolje rezultate, potrebno je pažljivo odabrati adekvatan sastav banje i način bojenja, razraditi fazu bojenja da bi se postiglo bolje obojenje vlakana, odnosno bolje iscrpljenje. Utvrđeno je da bojenje - adsorpcija zavisi od vremena kontakta, temperature i početne koncentracije boje.

**Ključne reči:** anjonska boja, prirodna celulozna vlakna, bojenje, Langmuir-ova izoterma

## 1. UVOD

Prirodna celulozna vlakna kao što su lanena vlakna potiču od jednogodišnje zeljaste biljke koja se uzgaja u predelima gde je temperatura iznad 30 °C. Prirodno laneno vlakno može da prevaziđe sintetička vlakna zbog svojih jedinstvenih fizičkih i mehaničkih karakteristika koje su poznate decenijama. Kompoziti ojačani lanenim vlaknima imaju potencijal za široku upotrebu u sportskoj i pomorskoj industriji i kao automobilski dodaci. Pored toga, ovaj kompozit je u fazi razvoja za buduće primene u vazduhoplovnoj industriji [1].

Lan se smatra dvostrukom biljkom jer se koristi kao seme i kao vlakno za dobijanje proizvoda. Koristi se kao glavni izvor za proizvodnju tekstila za stolnjake, prekrivače i odeću. Međutim, poteškoće povezane sa uzgojem i preradom lana, kao i neke slabosti lanenih vlakana, poput slabe elastičnosti i nepredvidljivog kvaliteta i zajedno sa pojavom jeftinijeg i otpornijeg pamuka na tržištu, smanjilo se korišćenje lanenih vlakana u svetu [2].

Lanena vlakna imaju slična mehanička svojstva kao i staklena vlakna i neka ugljenična vlakna. Zbog mikro-morfoloških karakteristika, imaju manju gustinu, hrapavu površinu, specifičnu slojevitou strukturu, dobru propustljivost vazduha pa ne mogu izazvati neke alergijske reakcije [3].

Toplotna provodljivost lanenih vlakana je pet puta veća od vune i devetnaest puta veća od svile, a prekidna sila lanenih niti je dvostruko veća nego kod pamučnih i tri puta veća nego kod vunenih niti. Sposobnost obojenja je glavna prepreka koja ne može da ima svoju široku primenu u stvarnom životu [4].

Razne vrste sintetičkih boja (anjonska, katjonska i nejonska) su široko korišćene u raznim industrijama (tekstilnoj, kožnoj, industriji papira i celuloze, industriji gume, plastike, farmaceutske, kozmetičke i prehrambenoj industriji) za bojenje svojih proizvoda. Među tim industrijama svrstava se tekstilna industrija koji pri korišćenju anjonskih boja stvara veliku količinu obojene otpadne vode koja nastaje iz kupatila za bojenje i tokom pranja [5].

Izvršna svojstva anjonskih boja na postojanost na pranje se postižu kada se obojena tkanina temeljno ispere. Pranje je presudno jer će značajan procenat anjonske boje (50%) reagovati sa vodom da bi formirao molekul boje koji nem afinitet prema vlaknima i mora se ukloniti [6].

Anjonske boje se široko koriste u tekstilnoj industriji zbog jednostavnog postupka i niske cene. Ispuštanje anjonske boje u vodene sisteme potencijalno predstavlja opasnost za ljude i ekosisteme. Iz tog razloga, brzo i efikasno uklanjanje anjonske boje iz otpadnih voda je veoma važno za zaštitu životne sredine [7].

U radu su prikazane novosti koje su proistekle iz praktičnog istraživanja bojenja lanene tkanine izabranom anjonskom bojom koja ima veliki afinitet prema ovom vlaknu, u blago kiseloj banji bez dodataka.

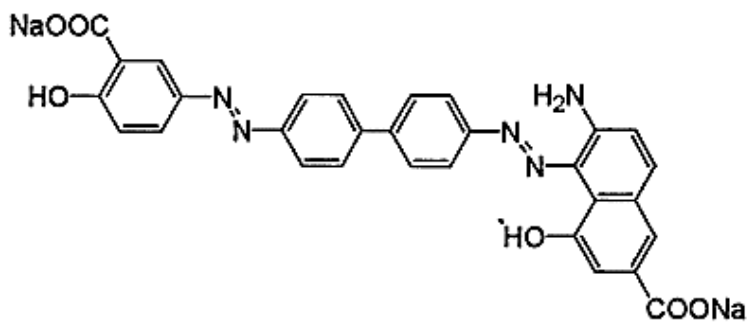
Cilj istraživanja je razvoj postupka bojenja lanene tkanine anjonskom bojom sa posebnom naznakom na izbor boje i novosti koje donosi bojenje njima.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

**Materijal:** U eksperimentalnom delu vršeno je po jedno merenje po svakom uzorku. Korišćena je lanena tkanina filamentna, podužne mase osnove i potke 73 i 63 tex, gustine žica osnove i potke je 17 i 16 cm<sup>-1</sup> i površinske mase tkanine 238 g·m<sup>-2</sup>.

**Postupak bojenja:** Bojenje lanene tkanine izvedeno je direktnom bojom C.I. Direct Red 1, dobijenom od firme Jumko (Vranje) sa strukturom prikazanom na slici 1. Bojenje je vršeno direktnom bojom u razmeri banje 1:100, temperatura bojenja uzorka iznosila je 80 °C. Koncentracije boje C.I. Direct Red 1, koja je korišćena za bojenje lanenih uzoraka, iznosile su 30, 60, 90, 120, 150 mg·dm<sup>-3</sup>. Vreme trajanja procesa bojenja je bilo 2, 5, 10, 20, 40 i 60 min.

Po završetku bojenja, uzorak tkanine se vadi iz rastvora, ostatak rastvora se hladi i meri apsorbanca na maksimumu talasne dužine za boju, korišćenjem spektrofotometra (Cary 100 Conc UV-VIS, Varian). Apsorpcioni maksimum za korišćenu direktnu boju je 520 nm.



Slika 1 Struktura primenjene boje C.I. Direct Red 1

**Svojstva i primena boje:** Direct Red 1 je plavo-crveni do ljubičasti prah koji je rastvorljiv u vodi (rastvorljivost 40g·dm<sup>-3</sup> na 85 °C), slabo rastvorljiva u etanolu, acetonu, nerastvorljiva u drugim organskim rastvaračima. Daje svetlo žutu crvenkastu nijansu. Pod uticajem sumporne kiseline daje plavo obojenje, razređena daje crveno obojenje, a u azotnoj kiselini od smeđe do crvene nijanse. Kada se u rastvoru za bojenje nalazi hlorovodonična kiselina daje svetlo crveno smeđe obojenje, dodati gusti rastvor natrijum hidroksida daje narandžastu nijansu. Za bojenje celuloznih vlakana, obojenost je dobra, na maksimalnoj temperaturi od 80-100 °C. Koristi se za bojenje pamuka ili viskoze, takođe se može koristiti za direktnu štampu pamuka ili viskoze i za odlaganje boje za štampanje, koristi se i za svilu, vunu, bojenje kože i celuloze i u proizvodnji pigmentata organske boje.

**Stepen iscrpljenja boje** izračunat je pomoću obrasca [4]:

$$\text{Stepen iscrpljenja} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

gde su:  $C_0$  i  $C_t$  (mg/dm<sup>3</sup>), početna i koncentracija boje u vremenu  $t$ .

**Količina apsorbovane boje** dobijena je uz pomoć jednačine [4]:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{w} \times V \quad \text{i} \quad q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} \times V \quad (2)$$

gde su  $q_t$  (mg/g), masa apsorbovane boje po jedinici mase u vremenu bojenja  $t$ ;  $q_e$  (mg/g), masa apsorbovane boje po jedinici mase u ravnoteži,  $C_0$  (mg/dm<sup>3</sup>), početna koncentracija boje;  $C_t$  (mg/dm<sup>3</sup>), koncentracija boje u rastvoru u vremenu bojenja  $t$ ,  $C_e$  (mg/dm<sup>3</sup>), ravnotežna koncentracija boje u rastvoru;  $w$  (g), masa uzorka i  $V$  (dm<sup>3</sup>), zapremina rastvora za bojenje.

**Langmuir**-ova adsorpciona izoterma opisuje adsorpciju na homogenoj površini adsorbensa koja sadrži ograničen broj identičnih adsorpcionih mesta i odsustvo interakcije između adsorbovanih molekula. Na svako adsorpciono mesto može da se adsorbuje samo jedan molekul, a maksimalna adsorpcija je stvaranje monosloja na površini adsorbensa.

Langmuir-ov adsorpcioni model predstavljen je jednačinom [5]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \left[ \frac{1}{b \cdot Q_0} \right] \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

gde su:  $q_e$  - ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) količina adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenta-lana,  $Q_0$  - ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) kapacitet adsorpcije,  $b$  - ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ) energija adsorpcije i  $C_e$  - ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) ravnotežna koncentracija adsorbata - boja u rastvoru.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Glavni sastojak svih biljnih vlakana je celuloza. Lignin celulozna prirodna vlakna kao što su lan i konoplja mogu se koristiti kao kompoziti za ojačanje u obliku , vesla, prediva ili tekstila sa 2D ili 3D strukturama: tkane tkanine, pletene tkanine i netkani materijali [6].

Anjonske boje se koriste za bojenje celuloznih vlakna kao što su pamuk, rajon i lan. Naziv „direktna boja“ ustvari znači da ovim bojama nije potrebno ništa dodatno da bi došlo do „fiksiranja“. One su uglavnom azo boje.

Anjonske boje takođe imaju sulfonatnu funkcionalnost, ali u ovom slučaju to je samo za poboljšanje rastvorljivosti boje [3].

Prednosti anjonskih boja su otpornost na izbledeost i laka upotreba. Prisustvo elektrolita kod ovih boja smanjuje rastvorljivost. Kada se vlakno potopi u rastvor boja se adsorbuje na spoljašnjoj površini vlakana, a zatim se difunduje kroz međuprostore vlakana.

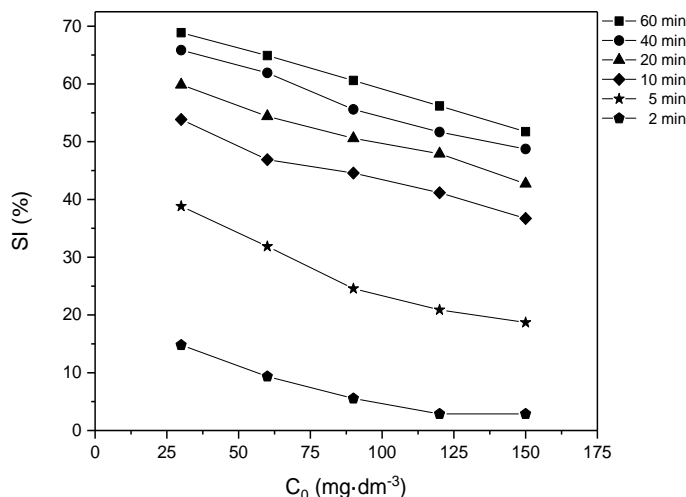
Adsorpcioni proces se nastavlja do momenta kada se uspostavlja ravnoteža između koncentracije boje u rastvoru i koncentracije boje na vlaknu [3].

Uticaj početne koncentracije boje na adsorpciju - iscrpljenje boje pri standardnom bojenju lanene tkanine, za različito vreme, dat je dijagramom na slici 2.

Prisutan je kontinuitet u promenama tokom rasta početne koncentracije boje. Sa porastom koncentracije smanjuje se stepen iscrpljenja boje zavisno od vremena adsorpcije - bojenja.

Kod nižih koncentracija boje u rastvoru, u početku javlja se nešto veći pad procenta iscrpljene boje, da bi pri kraju bojenja ovaj pad bio nešto blaži.

Najkraće vreme bojenja (2 min.) uzrokuje najmanje vrednosti stepena iscrpljenja, dok najduže vreme bojenja (60 min.) proizvodi najveće vrednosti SI.



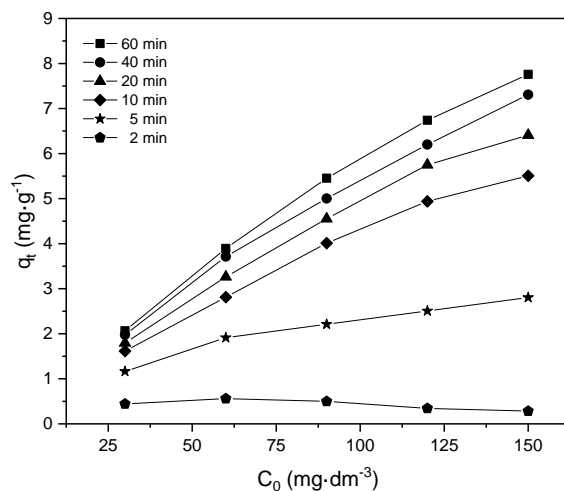
**Slika 2** Uticaj početne koncentracije boje na stepen iscrpljenja direktne boje pri bojenju lanene tkanine

Dijagramima, na slikama 3 i 4, prikazani su rezultati promene adsorbovane količine adsorbata (boja) na adsorbentu (tkanina) za različite početne koncentracije i vreme bojenja.

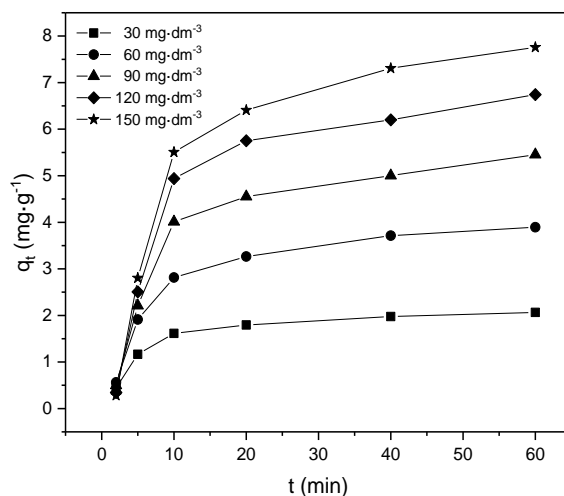
Prema slici 3, sa rastom početne koncentracije boje, naglo raste adsorpcija boje na lanenu tkaninu, posebno posle 10 min bojenja pa sve do 60 min, gde je kriva najstrmija.

Primetan je kontinuitet u promenama tokom vremena (slika 4) tj. duže vreme bojenja donosi naglo vezivanje boje u prvih 10 min, da bi kasnije sa produžavanjem vremena bojenja to vezivanje bilo dosta blaže.

Pri najvećim primenjenim početnim koncentracijama boje i najdužim bojenjem dešava se i najveća adsorpcija.



**Slika 3** Adsorbovana količina direktne boje po jedinici mase lanene tkanine u odnosu na početnu koncentraciju za različito vreme

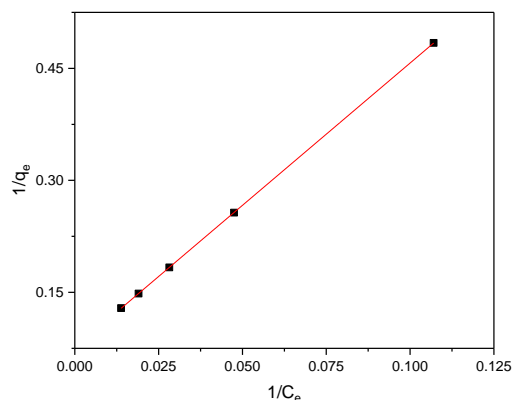


**Slika 4** Adsorbovana količina direktne boje po jedinici mase lanene tkanine tokom bojenja za različite početne koncentracije boje

Dijagram sa slike 5 predstavlja interpretaciju *Langmuir*-ove adsorpcione izoterme za bojenje lanene tkanine, na temperaturi od  $80^{\circ}\text{C}$ , prikazujući zavisnost parametra  $(1/q_e)$  u odnosu na ravnotežnu koncentraciju boje  $(1/C_e)$ . Sa ovih dijagrama, odnosno nagiba i odsečka funkcionalne prave mogu se odrediti vrednosti *Langmuir*-ovih konstanti. Pri datim eksperimentalnim uslovima ovaj dijagram oslikava apsolutnu ( $R^2=1$ ) funkcionalnost promenljivih, što ukazuje na činjenicu da *Langmuir*-ova adsorpciona izoterma može imati prednost u korišćenju pri objašnjenjima za određenu adsorpciju boje na tkanini.

Prema ovom dijagramu nema rasipanja eksperimentalnih podataka oko idealne krive fitovanja, što ukazuje na adekvatnost *Langmuir*-ove izoterme za opisivanje adsorpcione ravnoteže sistema direktna boja-lanena tkanina.

Smanjenjem koncentracije boje u rastvoru, difuzioni opseg postaje konstantno niži, pa difuzioni procesi dostižu ravnotežno stanje koje se pokorava zakonu ravnotežne adsorpcije, definisanim *Langmuir*-ovim modelom.



Slika 5 Linearni regresioni model Langmuir-a za ravnotežno bojenje lanene tkanine na temperaturi od 80°C

#### 4. ZAKLJUČAK

Prema rezultatima istraživanja u laboratoriji i statističkim podacima, bojenje lanene tkanine se može ostvariti i u industrijskim uslovima, što naravno zahteva prilagođavanje receptura novom prostoru i opremi.

Modelovanjem procesa bojenja, dolazi se do podataka koji povezuju koncentraciju boje, temperaturu, prisustvo elektrolita i efikasnost postignutih obojenja na tkanini, odnosno količinu otpadne boje koje zaostane u kupatilu posle bojenja.

Bojenje lanene tkanine direktnom bojom u laboratorijskim uslovima daje odlične rezultate pri temperaturi od 80 °C. Model adsorpcione izoterme *Langmuir-a* najbolje pokriva eksperimentalne tačke.

#### LITERATURA

- Moudood, A., Rahman, A., Öchsner, A., Islam, M., & Francucci, G. (2019). Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 38(7), 323-339.
- Preisner, M., Wojtasik, W., Kulma, A. & Zuk, M. (2014). Flax fibers, University of Wrocław.
- Boulos, M. Foruzanmehr, A. Tagnit-Hamou, S. Elkouna, M. Robert, Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method, *Surface & Coatings Technology* 313 (2017) 407–416.
- Bernava, A., & Reihmane, S. (2019). Properties of pre-modified linen fabric dyed with reactive dyes. *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 500, No. 1, p. 012026.
- Soldatkina, L., & Zavrishko, M. (2019). Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Anionic Dyes Adsorption on Corn Stalks Modified by Cetylpyridinium Bromide. *Colloids and Interfaces*, 3(1), 4.
- Osman, H., Maamoun, D., & Nassar, S. H. (2014). Innovative applications in natural fabrics coloration with anionic dyes, *International Journal of Environment*, 3 (1), 26-33.
- Tang, Y., Li, M., Mu, C., Zhou, J., & Shi, B. (2019). Ultrafast and efficient removal of anionic dyes from wastewater by polyethyleneimine-modified silica nanoparticles. *Chemosphere*, 229, 570-579.
- Abkenar, S. S., Malek, R. M. A., & Mazaheri, F. (2015). Dye adsorption of cotton fabric grafted with PPI dendrimers: Isotherm and kinetic studies. *Journal of environmental management*, 163, 53-61.
- Huang, Y. T., & Shih, M. C. (2016). Effect of linearized expressions of Langmuir equations on the prediction of the adsorption of methylene blue on rice husk. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 6(4), 549-554.
- Zimniewska, M., Stevenson, A., Sapieja, A., & Kicińska-Jakubowska, A. (2014). Linen Fibres Based Reinforcement for Laminated Composites. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 3 (105), 103-108.