

Sito-tisak pamučne tkanine prirodnim flavonoidnim bojilima – 1. dio: ekstrakcija i primjena

Ana Sutlović, Iva Brlek*, Dorotea Anić, Martinia Ira Glogar, Veronika Lovreškov

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet

Zagreb, Hrvatska

*Dopisni autor: iva.brlek@ttf.unizg.hr

Prispjelo 20. veljače 2023.

UDK 677.027.5:677.21

Izvorni znanstveni rad

Obzirom na razvoj svijesti o zaštiti okoliša i kružnom gospodarstvu te sve većeg interesa za prirodna bojila, cilj ovog rada bio je istražiti procesne parametre za sito-tisak pamuka prirodnim bojilima ekstrahiranim iz ljuski luka i kore nara. Viskoznost Prisulona DCA 90, univerzalnog ugušćivača za tisak tekstila, ispitana je u kiselim, neutralnim i alkalnim uvjetima. Tisak je proveden kiselim, neutralnim i alkalnim pastama s i bez metalnih soli. Rezultati su vrednovani spektrofotometrijski. Utvrđeno je da se sito-tisak s prirodnim bojilima biljnog podrijetla može koristiti za pamučne tkanine, postižući široku paletu nijansi boja u različitim pH uvjetima te dodatkom metalnih soli što značajno poboljšava i postojanost obojenja.

Ključne riječi: prirodna bojila; flavonoidi; sito-tisak; ugušćivač; viskoznost; metalne soli.

Original scientific paper

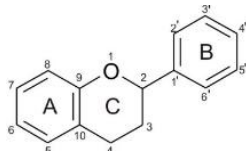
In view of the development of awareness of environmental protection and circular economy and the increasing interest in natural dyes, the aim of this work was to investigate the process parameters for screen printing of cotton with natural dyes extracted from onion skin and pomegranate peel. The viscosity of Prisulon DCA 90, a universal thickener for textile printing, was tested under acid, neutral and alkaline conditions. Printing was carried out with acid, neutral and alkaline printing pastes with and without metal salts. The results were evaluated spectrophotometrically. It was found that screen-printing with natural dyes of plant origin can be used for cotton fabrics, achieving a wide range of colour hues under different pH conditions, and the addition of metal salts what significantly improves the colour fastness too.

Key words: natural dyes; flavonoids; screen-printing; thickener; viscosity; metal salts.

1. Uvod

Većina prirodnih tekstilnih bojila biljnog podrijetla pripada skupini flavonoida. Flavonoidi su skupina polifenolnih spojeva koji se nalaze u mnogim biljkama, posebice u sjemenkama, kori voća, kori drveta, lišću i cvijeću. Otkrio ih je 1930. godine dobitnik Nobelove nagrade Albert von Szent-Gyorgyi Nagypolt, a do danas je identificirano više od 6400 flavonoida [1-3]. Multifunkcionalna svojstva tekstila obrađenog biljnim ekstraktima temelje se na svojstvima flavonoida. Flavonoidima se pripisuju mnogi terapijski učinci, na primjer antibakterijski, protuupalni, antialergijski, antimutageni i antikarcinogeni [1, 4-8]. Ovi spojevi imaju važnu ulogu u održavanju i zaštiti vitalnih funkcija biljaka, a kroz hranu sličnu ulogu imaju i za druge žive organizme. Osim toga, odgovorni su i za zaštitu od UV zračenja [9-11].

Osnovnu strukturu flavonoida čini difenilpropan, tj. 1-fenil-3-(2-hidroksifenil)propan-1-ol, iz kojeg izdvajanjem molekule vode i zatvaranjem prstena nastaje osnovna struktura flavana (sl.1), iz kojega proizlaze druge strukture flavonoida. Ovi polifenoli se sastoje od dva aromatska (A i B) i jednog heterocikličkog prstena (C), koji su hidroksilirani (R-OH) ili metoksilirani (R-O-CH₃). Relativno 90% flavonoida nalazi se u prirodi u obliku glikozida. Zbog glikozidne veze (R-OH), podložni su umrežavanju i polimerizaciji (npr. tanin) [1, 2].

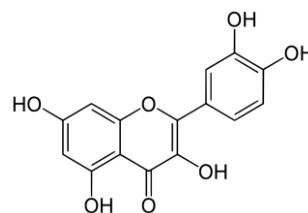


Sl.1 Kemijska struktura flavana [1]

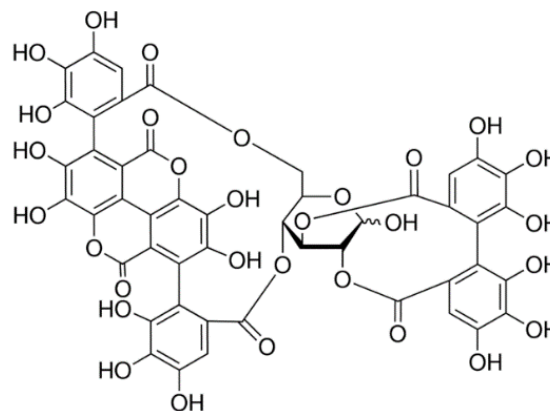
Obzirom na bojadisarska svojstva, većina prirodnih bojila svrstava se u moćilska bojila, neka u redukcijska, a rjeđe u skupinu supstantivnih i baznih bojila [2, 3]. Moćilskim bojilima dobivaju se različita obojenja kompleksiranjem s metalnim solima (moćila), obično aluminijskim, bakrenim i željeznim solima [2, 3, 12, 13]. Obzirom na kemijska svojstva derivata flavonoida, prirodna bojila biljnog podrijetla kroz povijest su se koristila za bojanje proteinskih tekstilnih materijala (vuna, svila) [2, 3, 12, 13].

Međutim, istraživanje prikazano u ovom radu predstavlja važan doprinos zahtjevima suvremenog modnog dizajna i tržišnim trendovima koji naglašavaju korištenje prirodnih bojila za celulozne materijale. Osim toga, napredovala su istraživanja na području tekstilnog tiska pamučnih materijala na temelju istraživanja kemijskih svojstava flavonoida. Iz tog razloga su u ovom radu istraživane biljke bogate flavonoid-

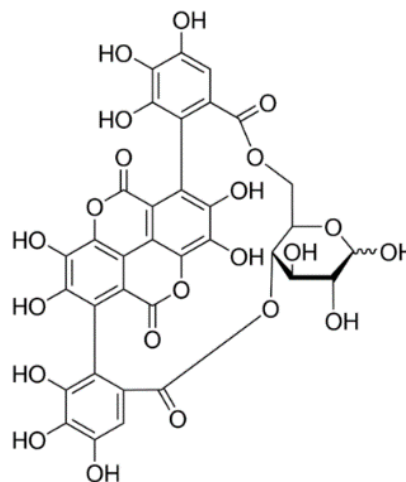
nim derivatima kvercetinom (sl.2) iz ljuske luka [4, 6, 14, 15] te punikagalinom (sl.3) i punikalinom (sl.4) iz kore nara [2, 5, 14, 17-19].



Sl.2 Kvercetin [2]



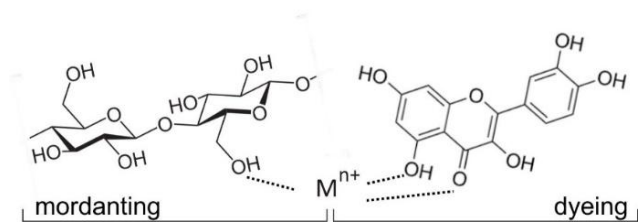
Sl.3 Punikagalin [2]



Sl.4 Punikaline [2]

Obojenost pamučnih materijala i njihova svojstva rezultat su stvaranja liganada između hidroksilne skupine celuloze, metalnih iona i hidroksilnih ili karbonilnih skupina flavonoidnih spojeva (sl.5) [13, 20, 21].

Obzirom da se glikozidi lako hidroliziraju na visokim temperaturama u kiselim i alkalnim uvjetima te pod djelovanjem enzima [1], pH uvjeti su važan parametar



Sl.5 Shematski prikaz stvaranja liganda: pamuk – metalni ion – prirodno bojilo [13]

tar u primjeni ovih spojeva za bojadisanje i tisak tekstila, kako sa stajališta postizanja široke palete tonova, tako i za poboljšanje postojanosti [22-25].

2. Eksperimentalni dio

2.1. Tekstilni materijal

Korištena je 100% kemijski bijeljena pamučna tkanina u platno vezu proizvođača Čateks d.o.o., Čakovec, Hrvatska, sljedećih strukturnih karakteristika: plošna masa 191,45 g/m², gustoća osnove 26 cm⁻¹, gustoća potke 25 cm⁻¹.

2.2. Ekstrakcija bojila

Tekstilni materijal je tiskan biljnim ekstraktom iz ljuski luka i kore nara sakupljenih u Hrvatskoj. Ekstrakcija bojila je provedena u mekoj vodi (1,27 μS) uz dodatak 20 g/l svake biljke. Ekstrakcija je provedena uz omjer kupelji 1:40 (obzirom na masu biljke) na 100 °C u vremenu od 60 minuta. Kupelj je odležala od hlađenja 12 sati te je ekstrakt dekantiran. Dodatno, iz ekstrakta dobivenog dekantiranjem isparena je voda kako bi se dobilo suho prirodno bojilo.

2.3. Analiza ugušćivača

Eter guare, Prisulon DCA 90 je univerzalni ugušćivač za tekstilni tisak za sve tekstilne materijale i sve skupine bojila. Stabilan je u tvrdoj vodi, uz prisutnost dvovalentnih i trovalentnih metalnih soli i svih uobičajenih dodataka u tiskarskoj pasti [26]. Matični ugušćivač je pripremljen sa 9 % suhe tvari i analiziran kod tri pH vrijednosti: kiselo, pH 5, podešeno s 20 % octenom kiselinom (Kemika, Zagreb, Hrvatska), neutralno, pH 7 i alkalno, pH 10, podešeno s Na₂CO₃ (Kemika, Zagreb, Hrvatska). Viskozitet ugušćivača definiran je na viskozimetru Brookfield DV II+. Mjerenja su provedena pri konstantnoj temperaturi 20±0,3 °C.

2.4. Priprema tiskarske paste

Sastav tiskarske paste bio je sljedeći: 100 g matičnog ugušćivača, 2 g prirodnog bojila, 0,5 g uree, 0,2 g glicerola, 0,1 g metalne soli i pH regulatora. Za svaku biljku pripremljena je kisela, neutralna i alkalna tiskarska pasta bez metala i s metalima: kalijev aluminijev sulfat dodekahidrat KAl(SO₄)₂·12H₂O, bakarov(II) sulfat pentahidrat CuSO₄·5H₂O, i željezov(II) sulfat heptahidrat FeSO₄·7H₂O (Kemika, Zagreb, Hrvatska).

2.5. Sito-tisak

Tisak je proveden ručnim sito-tiskom, korištenjem sljedećih alata: laboratorijskog stola za ručni sito-tisak, rastirala s drvenom drškom i poliuretanskim nožem tvrdoće 60 durometara i aluminijskog sita 40×50 cm s mrežicom finoće od 62 niti/cm². Obzirom da je primijenjena metoda ručnog sito-tiska, kut rastirala je držan između 7-10°, uz optimalan pritisak kako bi se osigurao ravnomjeran prijenos tiskarske paste na površinu tekstilne podloge. Fiksiranje je provedeno termo prešom na 120 °C, 5 minuta. Nakon postupka fiksiranja, uzorci su isprani toplom i hladnom vodom.

2.6. Analiza boje

Karakteristike boje mjerene su remisijskim spektrofotometrom Dacolor 850, mjerna geometrija d/8°, osvjetljenje D65 i mjerni otvor 9 mm. Koordinate koje se koriste za određivanje vrijednosti boje su L* za svjetlinu, a* za crveni ton (pozitivna vrijednost) i zeleni ton (negativna vrijednost), b* za žuti ton (pozitivna vrijednost) i plavi ton (negativna vrijednost), C* za kromatičnost i h° za vrijednost tona (kut) u rasponu od 0° do 360°. Koordinate boje neobojane i obojene pamučne tkanine određene su prema ISO 105-J01:1997 *Tekstil — Ispitivanje postojanosti boje — Dio J01: Opća načela za mjerenje boje površine*. Svi rezultati izmjereni su ponavljanjem postupka mjerenja na nasumičnim mjestima na uzorcima. Mjerenja boja su provedena pomoću računalnog programa Dacolor Tools i naredbe "Measuring until tolerance", što znači da je potrebno napraviti najmanje 10 mjerenja, a rezultati se prihvaćaju samo ako je ukupna razlika u boji između svakog mjerenja manja od 0,1 (dE < 0,1).

2.7. Postojanost obojenja na pranje

Postojanost na pranje tiskanih materijala ispitana je u laboratorijskom aparatu za mokre obrade Polycolor (Mathis, Švicarska). Ispitivanje je provedeno u skladu

sa standardom HR EN ISO 105-C06:2010 (A2S) *Tekstil—Ispitivanje postojanosti obojenja—Dio C06: Postojanost obojenja na kućno i komercijalno pranje*, korištenjem 2 g/l standardnog deterdženta (James Heal ECE A, bez optičkog bjelila i bez fosfata), uz omjer kupelji 1:20, na temperaturi 40 °C, u vremenu od 30 min. Rezultati postojanosti na pranje dani su kao vrijednosti ukupne razlike u boji (dE) izračunate prema jednadžbi (1):

$$dE = ((DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2)^{1/2} \quad (1)$$

gdje su:

$$dL^* = (L^* \text{ prani}) - (L^* \text{ neprani});$$

$$da^* = (a^* \text{ prani}) - (a^* \text{ neprani});$$

$$db^* = (b^* \text{ prani}) - (b^* \text{ neprani}).$$

2.8. Postojanost obojenja na umjetno svjetlo

Postojanost obojenja na umjetno svjetlo ispitana je na Xenotestu 440 (SDL Atlas, Rock Hill, SC, SAD). Xenotest 440 se koristi za laboratorijsku simulaciju vanjskih vremenskih utjecaja na stabilnost i trajnost tekstila i drugih materijala. Analiza je vrednovana prema modificiranoj metodi ispitivanja HR EN ISO 105-B02 i 13 B04 korištenjem Xenotesta 440. Uvjeti ispitivanja simulirani u ovom istraživanju bili su: ukupno vrijeme osvjetljenja: 41:10 h, izloženost zračenju: 6226 kJ/m², kontrola zračenja: 300–400 nm, sustav filtera: B04, E: 42 W/m² (±2 W/m²), CHT: 32 °C (±3 °C), BST: 47 °C (±8 °C), RH: 40 % (±8%), bez prskanja, brzina ventilatora: 2000 o/min. Primjenom jednadžbe (1) kao i za postojanost obojenja na pranje, postojanost na umjetno svjetlo također je vrednovana izračunavanjem ukupne vrijednosti razlike u boji (dE).

3. Rezultati i diskusija

Za ispitivanje pH vrijednosti tiskarske paste kao parametra, bilo je važno utvrditi stabilnost ugušćivača

u različitim pH uvjetima. Analiza viskoznih svojstava ugušćivača Prisulon DCA 90 ugušćivača prikazana je u Tab.1. Mjerenje viskoznosti provedeno za ugušćivač Prisulon DCA 90 s udjelom suhe tvari od 9 %, pokazuju blagu razliku u viskoznosti ovisno o promjeni pH pri istoj brzini vretena, odnosno pri vrijednostima zakretnog momenta. Odstupanja u vrijednostima viskoznosti zadovoljavajuća su za ručni sito-tisak. U zadanim uvjetima najveća brzina vretena bila je 12 o/min, s viskoznošću od 283,9 mPas u kiselom, 216,5 mPas u neutralnom i 292,9 mPas u alkalnom mediju.

Na temelju rezultata mjerenja viskoznosti ugušćivača DCA 90 isti je ugušćivač korišten za pripremu tiskarskih pasta. Korištena su prirodna flavonoidna bojila ekstrahirana iz ljuski luka i kore nara bez dodatka metalnih soli i s dodatkom metalnih soli (Al, Cu, Fe) te su kisele, neutralne i alkalne tiskarske paste pripremljene u svim kombinacijama.

Vizualna procjena otisnutih uzoraka pamučne tkanine prikazana je u tab.2 i 3. Vizualna procjena uzorka iznimno je važna za korištenje prirodnih bojila jer često znatno odstupa od objektivnih spektrofotometrijskih mjerenja. Neizostavna je u primjeni prirodnih bojila, posebice u modnoj industriji ili restauraciji tekstila. Treba napomenuti da se promjenom oba parametra, pH uvjeta i naglašene upotrebe metalnih soli, može postići širok raspon žutih tonova. Bez metalnih iona i s aluminijem postižu se svjetlije nijanse, s bakrom tamnije, a s dodatkom željeza vrlo tamni uzorci. Uzorci prikazani u tab.2 i 3 također potvrđuju dobar odabir univerzalnog ugušćivača, etera guare, s udjelom suhe tvari od 9 % i fiksiranje termo prešom na 120 °C u vremenu od 5 minuta, što osigurava briljantnije obojenje, dobru pokrivenost površine i oštre konture.

Spektrofotometrijska analiza uzoraka pamuka tiskanih prirodnim bojilima ekstrahiranim iz luka i nara, s kiselom, neutralnom i alkalnom pastom bez i s dodatkom metalnih soli prikazana je u tab.4 i 5. Obzirom na sadržaj flavonoida u odabranim biljkama, očekivano je dobiveno žuto-narančasto obojenje. Kvercetin (sl.2) iz luka daje narančasti ton boje (h°) oko 50°,

Tab.1 Viskozitet ugušćivača Prisulon DCA 90













RPM	pH 5			pH 7			pH 10		
	h (mPas)	t (%)	T (°C)	h (mPas)	t (%)	T (°C)	h (mPas)	t (%)	T (°C)
0,3	439,9	2,1	20,3	379,9	1,9	20,1	419,9	2,1	20,1
0,6	539,9	5,5	20,2	459,9	4,6	20,0	579,9	5,7	20,2
1,5	515,9	12,9	20,0	387,9	9,7	20,0	515,9	12,9	20,2
3	433,9	21,6	20,2	323,9	16,3	20,1	441,9	22,1	20,2
6	355,9	35,7	20,1	267,9	26,9	20,1	365,9	36,6	20,3
12	283,9	56,8	20,3	216,5	43,4	20,1	292,9	58,9	20,3
30	E	E	E	160,9	80,0	20,1	E	E	E
60	E	E	E	E	E	E	E	E	E

E – izvan opsega mjernog instrumenta




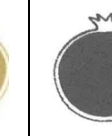








dok dodatak aluminija pomiče tu vrijednost prema 70°. Dodatak bakra ima veći utjecaj na promjenu svjetline, tako da je dobiveno žuto-smeđe obojenje. Željezo utječe i na smanjenje svjetline i na vrijednost kromatičnosti boje, koja se smanjuje s 30 na samo 10, što rezultira tamnim, smeđe-crnim uzorcima.

Flavonoidi punikagalin (sl.3) i punikalina (sl.4) iz nara daju žute tonove oko 80°. Njihova reakcija s aluminijem blago pomiče vrijednost h° prema žutom području. Međutim, aluminij povećava vrijednost tona boje u svim uzorcima, a korištenje ove soli rezultira briljantnijim obojenjem. Reakcija ovih flavonoida s ionima bakra dovodi do stvaranja obojenog kompleksa s nižom svjetlinom i obojenje je zagasitije. Ton boje veći od 85°, pri korištenju soli željeza, ne dolazi do izražaja, jer svi uzorci izgledaju crni zbog niske

Tab.2 Pamuk-luk uzorci tiskani kiselom, neutralnom i alkalnom pastom

pH	Metalni ioni			
	-	Al	Cu	Fe
5				
7				
10				

Tab.3 Pamuk-nar uzorci tiskani kiselom, neutralnom i alkalnom pastom

pH	Metalni ioni			
	-	Al	Cu	Fe
5				
7				
10				

Tab.4 Koloristički parametri pamuk-luk uzoraka tiskanih kiselom, neutralnom i alkalnom pastom

Metalni ioni	L*	a*	b*	C*	h°
pH 5					
-	71,03	18,38	24,33	30,49	52,93
Al	74,50	11,39	36,42	38,16	72,63
Cu	66,05	11,38	28,04	30,26	67,92
Fe	48,27	2,21	10,59	10,82	78,23
pH 7					
-	73,04	17,71	23,66	29,56	53,18
Al	70,99	13,34	38,45	40,70	70,86
Cu	66,66	10,31	25,74	27,73	68,18
Fe	50,83	2,03	9,89	10,09	78,39
pH 10					
-	70,03	18,38	24,33	35,19	50,13
Al	69,14	16,85	36,26	39,98	65,08
Cu	63,42	9,03	23,98	25,62	69,36
Fe	42,66	3,00	9,66	10,12	72,75

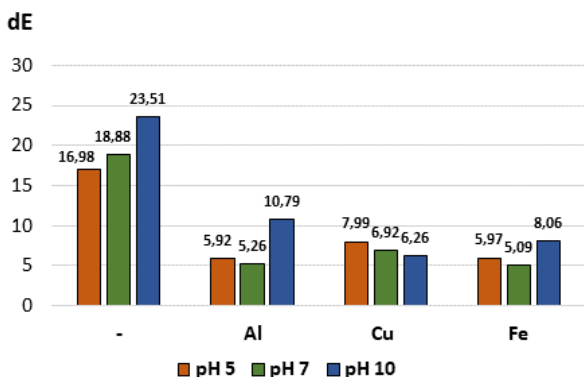
Tab.5 Koloristički parametri pamuk-nar uzoraka tiskanih kiselom, neutralnom i alkalnom pastom

Metalni ioni	L*	a*	b*	C*	h°
pH 5					
-	75,65	5,01	30,88	31,29	80,79
Al	75,93	3,69	36,29	36,48	84,20
Cu	63,06	6,23	26,02	26,75	76,54
Fe	45,95	-0,60	4,31	4,35	97,90
pH 7					
-	75,47	5,30	30,62	31,08	80,19
Al	75,22	4,15	37,94	39,16	83,92
Cu	63,75	5,81	25,67	26,32	77,25
Fe	51,30	-0,50	6,16	6,18	94,68
pH 10					
-	70,09	6,90	32,82	33,54	78,12
Al	71,33	5,34	39,66	40,02	82,34
Cu	64,29	5,36	24,24	24,73	77,48
Fe	40,57	0,38	6,11	6,12	86,47

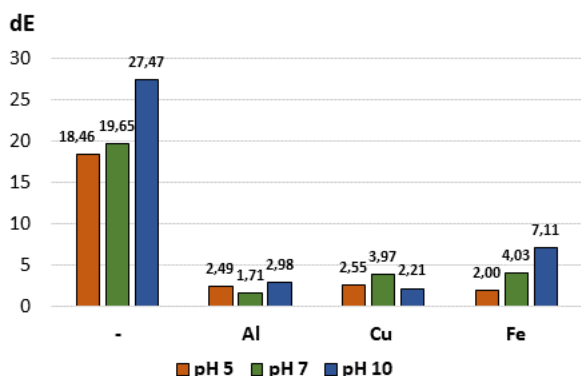
kromatičnosti, koja je ispod 7. Promjene parametara obojenja su izraženije kod kisele i alkalne tiskarske paste, tj. prema Grotewoldu [1] dolazi do hidrolize glikozida, tj. smanjuje se njihovo umrežavanje i postaju reaktivniji.

Postojanost obojenja na pranje (sl.6 i 7) i umjetnu svjetlost (sl.8 i 9) vrednovana je prema jednadžbi (1) kao vrijednost ukupne razlike u boji (dE) uzoraka prije i nakon ispitivanja postojanosti. Grafikoni jasno pokazuju da dodatak metalnih iona u tiskarsku pastu i stvaranje liganda: pamučno vlakno – metalni ion – prirodno bojilo (sl.5) ima veći utjecaj na postojanost obojenja nego pH vrijednost. Uzorci tiskani bez metala imaju najnižu postojanost, odno-sno najveću ukupnu razliku u boji (dE), više od 16 za postojanost na pranje, a iznad 7 za postojanost na umjetnu svjetlost.

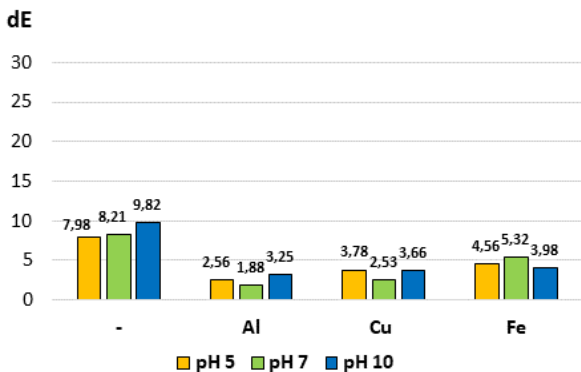
Međutim, općenito se može reći da tiskani uzroci dobiveni sa alkalnom tiskarskom pastom mogu imati lošija uporabna svojstva, može se primijetiti da uzorci imaju slabu postojanost na pranje i da su dE vrijednosti iznad 15. Kada se koristi metal u kiseljoj i neutralnoj tiskarskoj pasti, dE vrijednosti padaju ispod 8 kod bojila ekstrahiranog iz ljuske luka (sl.6) i ispod 4 za koru nara (sl.7). Postojanost na svjetlost je bolja, dE je ispod 10, a s dodatkom metala ispod 5 (sl.8 i 9).



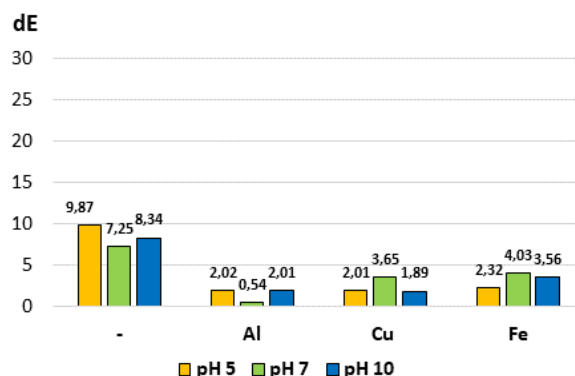
SL.6 Postojanost na pranje pamuk-luk uzoraka tiskanih kiselom, neutralnom i alkalnom pastom



SL.7 Postojanost na pranje pamuk-nar uzoraka tiskanih kiselom, neutralnom i alkalnom pastom



SL.8 Postojanost obojenja na umjetno svjetlo pamuk-luk uzoraka tiskanih kiselom, neutralnom i alkalnom pastom



SL.9 Postojanost obojenja na umjetno svjetlo pamuk-nar uzoraka tiskanih kiselom, neutralnom i alkalnom pastom

4. Zaključak

Istraživanje flavonoidnih prirodnih bojila za primjenu na pamučnom materijalu tehnikom sito-tiska potvrdilo je da se mogu uspješno koristiti s univerzalnim ugušćivačem eterom guare Prisulon DCA 90 s udjelom suhe tvari 9 % i fiksiranjem termo prešom na 120 °C, 5 minuta. Viskoznost odabranog ugušćivača je zadovoljavajuća za ovu tehniku u kiselim, neutralnim i alkalnim uvjetima. Variranjem pH vrijednosti tiskarske paste potvrđen je utjecaj na molekule flavonoidnih derivata kvercetina ekstrahiranog iz ljuske luka te punikagalina i punikalina ekstrahiranih iz kore nara. Ovaj utjecaj je najizraženiji u alkalnim uvjetima u smislu svjetline i kromatičnosti te slabije postojanosti na pranje i umjetnu svjetlost. Najveći utjecaj na rezultate ima utjecaj metalnih soli aluminija, bakra i željeza na parametre boje te na zadovoljavajuće postizanje postojanosti na pranje i svjetlost. Ova studija je potvrdila da se prirodna flavonoidna bojila mogu uspješno koristiti za sito-tisak na pamučne tkanine za dobivanje briljantnih obojenja, oštih kontura i dobre postojanosti obojenja.

Literatura:

- [1] Grotewold, E. *The Science of Flavonoids*; Springer, New York, USA, 2006; pp. 47-69. ISBN: 0387745505
- [2] Schweppe, H. *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis*; Ecomed, Landsberg am Lech, Deutschland, 1992; pp. 1-800. ISBN: 3933203465
- [3] Hofenk de Graaff, J. *The colourful past: origins, chemistry and identification of natural dyestuffs*; Archetype, London, UK, 2004; pp. 1-396. ISBN: 1873132131

- [4] Choi, I. S.; Cho, E. J.; Moon, J.H.; Bae, H. J. Onion skin waste as a valorization resource for the by-products quercetin and biosugar. *Food Chemistry* **2015**, 188, pp. 537–542.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.028>
- [5] Sadeghi-Kiakhani, M.; Tehrani-Bagha, A. R.; Gharanjig, K.; Hashemi, E. Use of pomegranate peels and walnut green husks as the green antimicrobial agents to reduce the consumption of inorganic nanoparticles on wool yarns. *Journal of Cleaner Production* **2019**, 231, pp. 1463–1473.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.283>
- [6] Silva, M. G.; Barros, M. A. S. D.; Almeida, R. T. R.; Pilau, E. J.; Pinto, E.; Ferreira, A. J. S.; Vila, N. T.; Soares, G. Multifunctionalization of Cotton with Onion Skin Extract. In *18th Autex World Textile Conference*; Istanbul, 2018; pp. 2016–2020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/460/1/012032>
- [7] Mahesh, S.; Manjunatha-Reddy, A. H.; Kumar, G. Studies on Antimicrobial Textile Finish Using Certain Plant Natural Products. In *Proceedings of the International Conference on Advances in Biotechnology and Pharmaceutical Sciences*; Bangkok, Thailand, 2011; pp. 253–258.
- [8] Gupta, D.; Khare, S. K.; Laha, A. Antimicrobial Properties of Natural Dyes against Gram-Negative Bacteria. *Coloration Technology* **2004**, 120(4), pp. 167–171.
<https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00224.x>
- [9] Sutlović, A.; Tarbuk, A.; Grancarić, A. M.; Parac-Osterman, Đ. UV Protection by Woolen Fabric Dyed with Natural Dyestuff. In *Sun-screens: Properties, Role in Skin Cancer Prevention and Health Effects*; Sharp, S. H., Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2015; pp. 113–142. ISBN: 978-1-63482-160-5
- [10] Gorjanc, M.; Mozetič, M.; Vesel, A.; Zaplotnik, R. Natural Dyeing and UV Protection of Plasma Treated Cotton. *European Physical Journal D* **2018**, 72(3), pp. 1–6.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80680-9>
- [11] Tarbuk, A.; Grancarić, A. M.; Šitum, M. Skin Cancer and UV Protection. *Autex Research Journal* **2016**, 16(1), pp. 19–28.
<https://doi.org/doi:10.1515/aut-2015-0050>
- [12] Sutlović, A.; Parac-Osterman, Đ.; Đurašević, V. Croatian Traditional Herbal Dyes For Textile Dyeing. *Tedi* **2011**, 1(1), pp. 65–69.
<https://hrcak.srce.hr/67727>
- [13] Sutlović, A.; Glogar, M. I.; Bešlić, S.; Iva, B. Prirodna bojila za tekstil - doprinos kreativnosti i održivosti (Natural Textile Dyes — A Contribution to Creativity and Sustainability). *Tekstil* **2020**, 69(1-3), pp. 1–10.
<https://hrcak.srce.hr/280078>
- [14] Botteri, L.; Miljković, A.; Glogar, M. I. Influence of Cotton Pre-Treatment on Dyeing with Onion and Pomegranate Peel Extracts. *Molecules* **2022**, 27(14), 4547.
<https://doi.org/10.3390/molecules27144547>
- [15] Reddy, J. P.; Rhim, J. W. Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic. *Journal of Natural Fibers* **2018**, 15(4), 465–473.
<https://doi.org/10.1080/15440478.2014.945227>
- [16] Davulcu, A.; Benli, H.; Şen, Y.; Bahtiyari, M. İ. Dyeing of Cotton with Thyme and Pomegranate Peel. *Cellulose* **2014**, 21(6), 4671–4680.
<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0427-8>
- [17] Kulkarni, S. S.; Gokhale, A. V.; Bodake, U. M.; Pathade, G. R. Cotton Dyeing with Natural Dye Extracted from Pomegranate (*Punica Granatum*) Peel. *Universal Journal of Environmental Research and Technology* **2011**, 1(2), 135–139.
- [18] Satyanarayana, D.N.V.; Ramesh Chandra, K. Dyeing Of Cotton Cloth with Natural Dye Extracted From Pomegranate Peel and its Fastness. *Int. J. Eng. Sci. Res. Technol.* **2013**, 2(19), pp. 2664–2669.
- [19] Adeel, S.; Ali, S.; Bhatti, L. A.; Zsila, F. Dyeing of Cotton Fabric Using Pomegranate (*Punica Granatum*) Aqueous Extract. *Asian Journal of Chemistry* **2009**, 21(5), pp.3493–3499.
- [20] Shore, J. *Cellulosic Dyeing*; Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK, 1995; pp. 1- 408. ISBN: 0901956686
- [21] Chakraborty, J. N. Metal-Complex Dyes. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*; Woodhead Publishing Limited, 2011; Vol. 1, pp. 446–465.
<https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.446>
- [22] Ragheb, A. A.; Tawfik, S.; Abd -El Thalouth, J. I.; Mosaad, M. M. Development of printing natural fabrics with curcuma natural dye via nanotechnology. *Int. J. Pharmaceut. Sci. Res.* **2017**, 8(2), pp. 611-620.
[https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8\(2\).611-20](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.8(2).611-20)
- [23] Bahtiyari, M. I.; Benli, H.; Yavas, A. Printing of Wool, Cotton Fabrics with Natural Dyes. *Asian Journal of Chemistry* **2013**, 25(6), 3220–3224.
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13601>
- [24] Klančnik, M. Printing with Natural Dye Extracted from *Impatiens glandulifera* Royle. *Coatings* **2021**, 11(4), 445.
<https://doi.org/10.3390/coatings11040445>

- [25] Glogar, M.; Tancik, J.; Brlek, I.; Sutlovic, A.; Tkalec, M. Optimisation of Process Parameters of Alpaca Wool Printing with *Juglans Regia* Natural Dye. *Coloration Technology* **2020**, 136(2), 188–201.
- [26] <https://doi.org/10.1111/cote.12462>
https://solutions.cht.com/cht/web.nsf/id/pa_en_productdetail.html?Open&pID=PDE-TUEB-BAPEE4-EN, Accessed: 20/08/2020.