

Mojca Božič, univ. dipl. inž.
doc. dr. Vanja Kokol, univ. dipl. inž.
Oddelek za tekstilstvo, Fakulteta za strojništvo,
Univerza v Mariboru, Smetanova ul. 17, SI-2000 Maribor, Slovenija
e-pošta: vanja.kokol@uni-mb.si, mojca.bozic@uni-mb.si

Redukcijska barvila: konvencionalni postopek barvanja in ekološke alternative

Članek obravnava redukcijska barvila. V uvodu sta podana pomen in uporabnost teh barvil, temu pa sledita opis konvencionalnega barvanja in opis samih barvil. Prikazana je ekotoksikološka problematika barvanja z redukcijskimi barvili in kot posledica tega razvoj novih alternativnih postopkov, kot so: tehnološki (Sistem pro VAT plus, Compress C-plus, Caledon SF fl postopek), elektrokemijski (indirektni z uporabo mediatorja, direktni in elektrokatalitično hidrogeniranje) in bio-postopki (zamenjava toksičnih reducentov z biorazgradljivim in encimski postopki). Podano je še pospeševanje samega procesa (barvanja) ob souporabi fizikalnih metod, kot sta ultrazvok in elektromagnetno polje.

Ključne besede: redukcijska barvila, elektrokemijsko barvanje, elektrokatalitično hidrogeniranje, encimi, ultrazvok, IR in elektromagnetno polje

Vat Dyes: Conventional Process of Dyeing and Ecological Alternatives

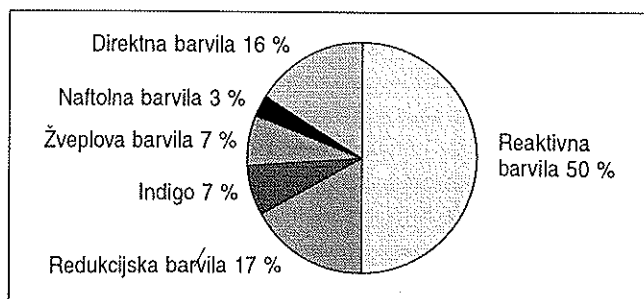
The article deals with vat dyes. In the introduction, the significance and applicability of these dyes are described, followed by the description of conventional dyeing process and vat dyes. Ecological dyeing problems with vat dyes and the resulting development of new dyeing alternatives: technological alternatives (System pro VAT plus, Compress C-plus, Caledon SF fl process), electro-chemical dyeing (indirect electro-chemical reduction by using a mediator, direct electro-chemical reduction and electro-catalytic hydrogenation), replacement of toxic reducing agents with bio-decomposing reducing agents and enzymatic dyeing process are presented. The article concludes with the discussion about the dyeing process by using physical parameters like ultrasound and electromagnetic field.

Key words: vat dyes, electro-chemical dyeing, electro-catalytic hydrogenation, enzymes, ultrasound, IR, electromagnetic field

1.0 UVOD

Redukcijska barvila, med katera glede na postopek barvanja štejejo tudi indigo, imajo še zmeraj drugo najpomembnejšo vlogo pri barvanju celuloznih tekstilnih vlaken (okoli 24 %, slika 1). Letna poraba redukcijskih barvil po podatkih iz leta 2001 je okrog 120.000 ton (vključno z indigom) [1] in naj bi po napovedih celo naraščala zaradi izredno dobrih barvnih obstojnosti na svetlobo, pranje in beljenje. Tudi najbolj uporabna reaktivna barvila z večfunkcionalnimi skupinami na celuloznih materialih ne dosegajo obstojnosti, dobljenih z redukcijskimi barvili [2]. Barvanje z redukcijskimi barvili poteka po zahtevnem postopku, saj so to v vodi netopni pigmenti, ki tako rekoč nimajo afinitete do vlaken. Zato je treba barvila najprej reducirati v vodotopno levko obliko, v kateri

poteče barvanje, ki pa jo v naslednji fazi s ponovno oksidacijo pretvorimo v prvotno netopno obliko. Redukcija barvila poteka z ustreznim reducentom v alkalnem mediju, njegova reoksidacija pa z ustreznim oksidantom [3].

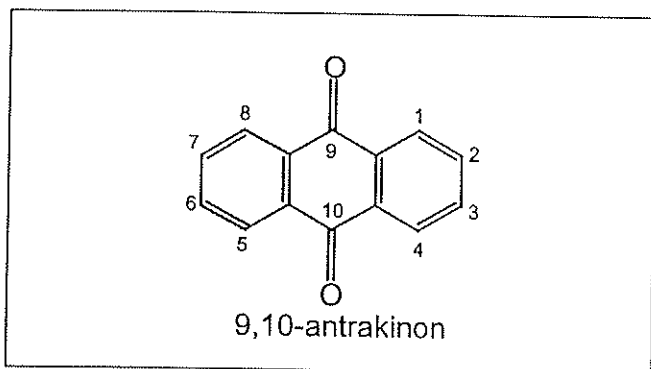


Slika 1: Svetovna poraba barvil, namenjenih za barvanje celuloznih vlaken [2]

2.0 PRINCIP BARVANJA

Konvencionalni postopek barvanja z redukcijskimi barvili poteka v visokoalkalnem mediju (pH 11–14) ob prisotnosti reducenta. Glede na vrednost pH kopeli se reducirane molekule barvila nahajajo v neionizirani, eno-/dvoionizirani ali multiionizirani obliki oz. v mešanici teh oblik. Močan alkalni medij (pH \geq 12) povzroča ionizacijo barvila in hidroksilnih skupin celuloze, zato se zniža substantivnost in penetracija barvila na/v vlakno in posledično poslabša barvanje. Manj alkalni medij (pH \leq 11) povzroča nižjo stopnjo ionizacije barvila in hidroksilnih skupin bombaža. Zaradi nižjih vrednosti negativnega zeta potenciala ob celuloznih vlaknih dopušča anionskim barvilom hitrejšo adsorpcijo na vlakna, zato se ta intenzivneje obarvajo [4]. Zaradi individualne kemijske zgradbe posameznih barvil (število karbonilnih skupin, relativne molekulske mase itd.) je vsak postopek barvanja individualen proces, ki se razlikuje v času, temperaturi, količini alkalije in reducenta. Pretvorba molekule barvil v levko obliko je heterogena reakcija, kjer v predfazi molekule reducenta migrirajo do površine molekule barvila, nadalje difundirajo na barvilo in v zadnji fazi kemično pretvorijo barvilo v levko spojino [5].

Kemična sprememba oz. redukcija je posledica prehoda elektronov iz reducenta na kromoforno karbonilno skupino ($>C=O$), ki je nosilec obarvljivosti. Med redukcijo barvila pride do oksidacije reducenta. Pogoji

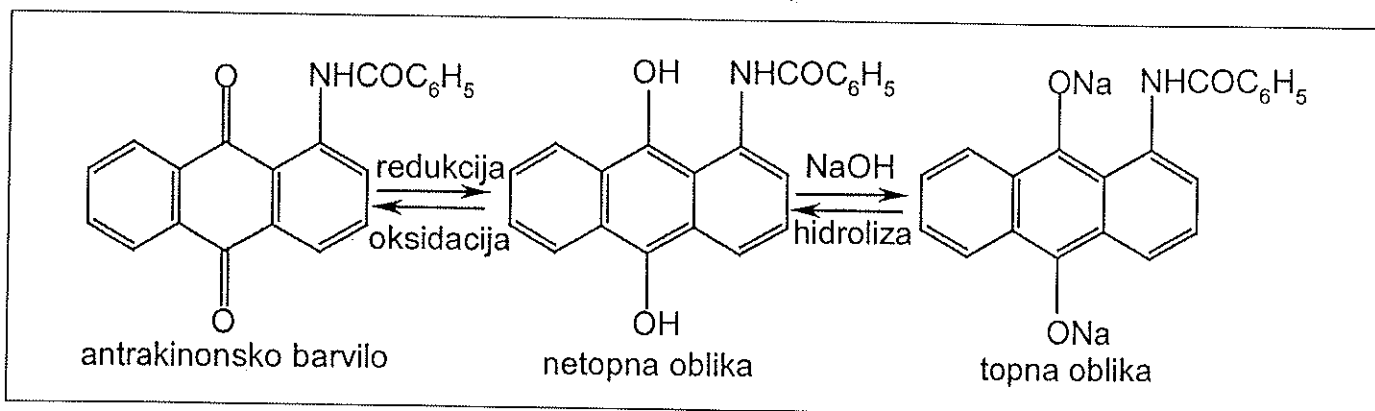


Shema 1: Strukturna formula antrakinona [12]

za uspešno redukcijo določenega redukcijskega barvila je dovolj velika redukcijska moč oz. redukcijski potencial reducenta [6]. Kontrolo redukcije izvajamo z merjenjem redukcijskega potenciala [7], samo kinetiko in termodinamiko redukcijsko-oksidacijske sposobnosti redukcijskih barvil na materialu pa nadziramo s ciklično voltmetrijo [8, 9, 10, 11]. Barvanju sledi izpiranje, pri čemer se odstrani reducent in NaOH ter pretvori/oksidira vodotopno levko obliko barvila nazaj v prvotno netopno obliko. Najpogostejše uporabljeno oksidacijsko sredstvo je vodikov peroksid (H_2O_2) ali zračni kisik. V notranjosti vlaken se molekule barvila povežejo v netopne agregate barvil in s tem se poveča površina barvila v vlaknu, kar daje visoke obstojnosti na pranje, svetlobo in drgnjenje. Postopku barvanja sledi poobdelava s pranjem in miljenjem pri vrenju ob prisotnosti pralnega sredstva. Med miljenjem se odstranijo mehansko vezane molekule barvila na površini vlakna. Postopek miljenja dodatno poveča briljantnost barvnih tonov in obstojnosti [12].

3.0 REDUKCIJSKA BARVILA

Glede na kemično zgradbo delimo redukcijska barvila v dve skupini, in sicer na antrakinonska vključno s heterocikličnimi kinoni in na indigoidna barvila. Tem barvilom je skupno, da imajo dve ali več karbonilnih skupin, ki so ločene s konjugiranim sistemom dvojnih vezi. Antrakinonska barvila so derivati brezbarvnega antrakinona (shema 1), ki ga s substitucijo elektron donorskih skupin (npr. amino ali hidroksilne skupine), prevedemo v komercialno uporabno barvilo; položaji substitucije na antrakinonskem obroču so najpogostejše 1,4, 1,2,4, in 1,4,5,8. S primerno izbiro donorjev (donatorjev elektronov) in s spreminjanjem položajev v antrakinonu lahko dobimo široko paleto barvnih tonov; elektron donorska jakost skupin narašča v smeri $OH < NH_2 < NHR$. Redukcijsko-oksidacijski mehanizem antrakinonskih barvil prikazuje shema 2. Za redukcijo teh barvil so potrebni reducenti, ki zagotavljajo redoks potencial med -650 mV in -1000 mV.



Shema 2: Mehanizem redukcije-oksidacije antrakinonskega barvila

5.0 EKOLOŠKE ALTERNATIVE BARVANJA Z REDUKCIJSKIMI BARVILI

5.1 Tehnološke alternative

5.1.1 Sistem Pro Vat Plus

Sistem je bil razvit v sodelovanju podjetij Thies GmbH in DyStar ter je bil prvič predstavljen na ITMA '99 v Parizu. Omogoča nadzorovano odmerjanje najmanjših potrebnih količin kemikalij. Krmiljenje celotnega postopka barvanja je v celoti avtomatično in temelji na kontinuiranem online merjenju sprememb redoks potenciala pri reduciranju redukcijskih barvil, njihovem izčrpanju na material ter odstranitvi med procesom izpiranja. Po določenem času pride do prekinitve procesa, čemur sledi dodatek oksidacijskega sredstva za oksidacijo. Tako je dosežena optimalna poraba dodanih kemikalij in pomožnih sredstev. Sistem se je izkazal za zelo uporabnega, predvsem pri barvanju z redukcijskimi barvili na Jet- in Overflow barvalnih aparatih [3].

5.1.2 Compress C-plus, Caledon SF fl postopek

Postopek je razvila firma BASF in uporablja posebna tekoča redukcijska barvila (Caledon SF fl.) ob souporabi posebej razvitega večfunkcionalnega sistema pomožnih sredstev (Zetex CCP₁, Zetex CCP₂ + Glauberjeva sol + sredstvo za zamreženje + katalizator), ki naj bi popolnoma nadomestil natrijev ditionit. Postopek je ekonomičen, preprost (ne zahteva posebne poznejše obdelave, npr. pranja), brez bistvenega obremenjevanja odpadnih voda, primeren za barvanje izdelkov iz celuloznih vlaken ter mešanic s poliestrom, vendar z določenimi omejitvami; postopek je primeren le za barvanje pastelnih barvnih tonov [3].

5.2 Elektrokemijsko barvanje

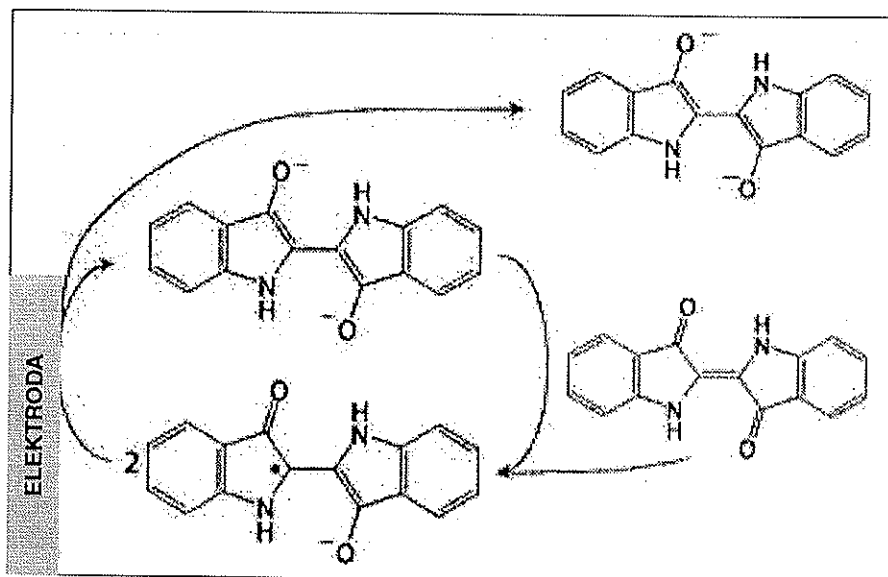
Raziskane so bile različne tehnike elektrokemijske redukcije, posebej za indigoidna barvila. Elektrokemija omogoča postopek, ki močno zmanjša porabo različnih kemikalij, saj vlogo donorja elektronov, potrebnih za redukcijo, prevzame istosmerni električni tok, dobljen iz elektrolizne celice – baterije. Elektroni, ki nastanejo na njeni katodi, potujejo v barvalno kopel, se kopičijo na netopnih pigmentih in ga pri tem reducirajo v topno levko obliko. Obstajata dve metodi: direktna in indirektna [3, 14, 15, 16].

5.2.1 Indirektna metoda elektrokemične redukcije z uporabo mediatorja [3, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]

Pri indirektni metodi prenos elektronov iz katode do pigmentov barvila prevzame alkalno stabilen prenašalec, t.i. mediator, ki ga je mogoče obnavljati in ponovno uporabiti. Posredniki oz. mediatorji so različne organske spojine, npr. trietanolamin s kompleksno vezanim železom in vodotopni antra vplivamo na spremembe oziroma višino redoks potenciala v barvalni kopeli, s čimer lahko natančno naravnamo ustrezni redukcijski ekvivalent, potreben za popolno redukcijo barvila. Po redukciji in še pred barvanjem je treba mediator ločiti iz raztopine topnega levko barvila z ultra- in nano-filtracijo. Kopel se tako regenerira; nadomestiti je treba le okoli 15 % izgubljene kopeli, ki jo je material odnesel s seboj v postopek izpiranja. Filtracija podraži postopek in povzroča določene tehnične probleme, zato postopek kljub nadaljnjim raziskavam še vedno ni uporaben za množično industrijsko proizvodnjo.

5.2.2 Direktna elektrokemična redukcija indiga [4, 25]

Pri direktni metodi elektroni preidejo na molekule barvila neposredno, kar omogoča sama kemična zgradba barvila. Indigo je mogoče reducirati v trdnem agregatnem stanju oziroma v stanju mikrokristalov na površini več elektrod, nameščenih v raztopini; kakovost redukcije je enakovredna redukciji v raztopini natrijevega ditionita. Pomembno je, da je indigo v stiku s površino elektrod, sicer redukcija ne poteče. Postopek temelji na nastajanju radikalskega aniona sorazmerno z reakcijo med barvilom in levkobarvilom, ki je posledica elektrokemične redukcije tega radikala. Za začetek reakcije je potrebna določena količina levkobarvila, ki ga pridobimo z navadno reakcijo, t.j. z dodatkom reducirnega sredstva. Ko je reakcija v teku, ni več potrebe po reducentu. Shema 6 prikazuje shematičen potek mehanizma.



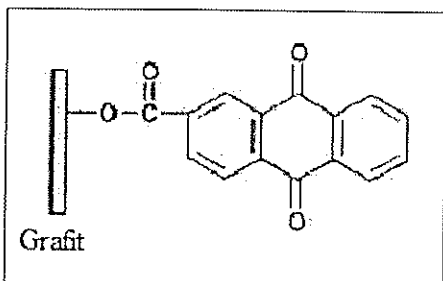
Shema 6: Mehanizem direktnega elektrokemičnega reduciranja indiga

5.2.3 Direktna elektrokemična redukcija barvila na grafitnih elektrodah [26]

Pri tej metodi se kot elektrodni material uporablja poceni in površinsko obdelan grafit. Levkooblika barvila se tvori neposredno v barvni suspenziji s prehodom elektrona med grafitom in barvilom. Kemična aktivnost (sposobnost prehodov elektronov) grafita je odvisna od kisikovih funkcionalnih skupin (npr. kinonom in hidrokinonom), vezanih na površini. Z oksidativno predobdelavo (kovalentnim vezanjem kinonskih molekul) grafitnega materiala dosežemo povečano kemijsko aktivnost. Shema 7 prikazuje kovalentno modificiran material z redoks aktivnimi antrakinoni, ki so vezani na površino grafita prek -OH skupin [27].

5.2.4 Elektrokatalitično hidrogeniranje

Metoda deluje po principu redukcije, opisane pri direktnem in indirektnem elektrokemičnem barvanju, kjer pride do prenosa elektronov od katode na mediator ali na levkoradikalni anion redukcijskega barvila [28, 29]. V nasprotju s tem mehanizmom pa pri elektrokatalitičnem hidrogeniranju adsorbirani vodik, pridobljen z elektrolyzo vode, reagira z adsorbirano molekulo barvila na površini elektrode (shema 8). Učinkovitost elektrokatalitične

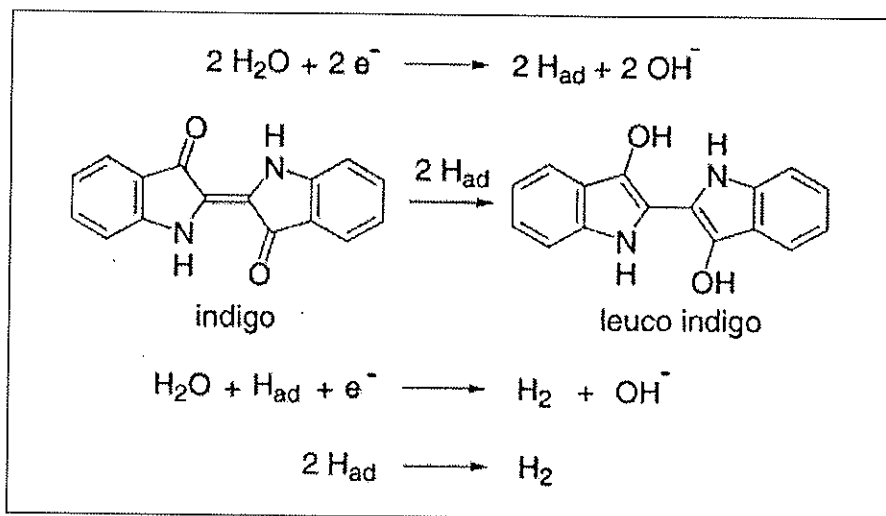


Shema 7: Grafitni material, modificiran z aktivnimi antrakinoni

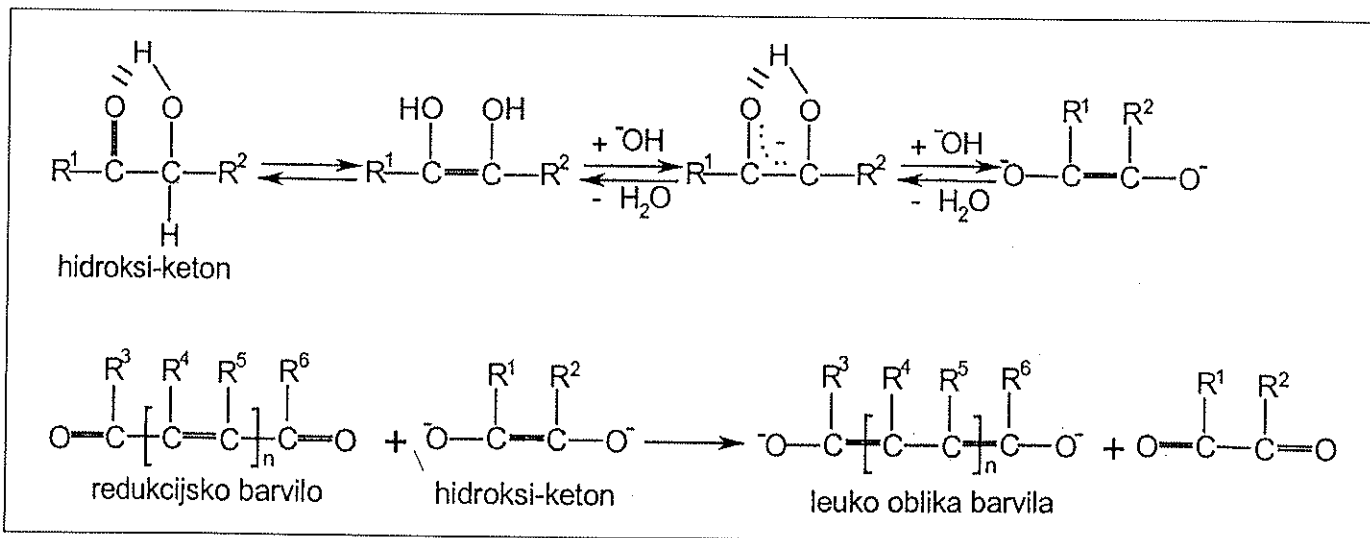
ga hidrogeniranja je odvisna od reakcije nastajanja vodika. Za cepljenje molekule vode ni potreben visok pritisk ali visoka temperatura. Problem je v transportiranju in skladiščenju samega vodika, pridobljenega elektro-kemično direktno na površino katalizatorja zaradi njegove nestabilnosti.

5.3 Zamenjava toksičnih reductov z biorazgradljivim

Zaradi toksičnosti natrijevega ditionita raziskave že več desetletij potekajo tudi v smeri zamenjave tega reducta z ekotoksikološko prijaznimi reducti. Ena takšnih raziskav predlaga uporabo diolov [30]. Med diole prištevamo predvsem α -hidroksi-karbonilne skupine z močnim negativnim redoks potencialom v alkalnem mediju. Nizkomolekularni spojini, kot sta α -hidroksi-keton in α -hidroksi-aldehid, sta tipični spojini z močnim redukcijskim delovanjem. Shema 9 prikazuje redukcijo redukcijskih barvil z α -hidroksi-ketonom kot reducten-



Shema 8: Elektrokatalitično hidrogeniranje indiga



Shema 9: Mehanizem redukcije redukcijskih barvil z α -hidroksi-ketonom

tom [31]. Zamenjava natrijevega ditionita z α -hidroksiketonom zadovoljuje pogoj biorazgradljivosti, vendar daje nezadovoljive rezultate redukcije redukcijskih barvil, predvsem indiga in s tem slabše barvne obstojnosti.

Druga alternativa so spojine z nizko vsebnostjo žvepla, kot je na primer sečnina, z redoks potencialom -1000 mV [32]. V primerjavi z natrijevim ditionitom vsebuje sečnina manj žvepla in s tem manj obremenjuje odpadne vode s sulfati in sulfiti.

Kot reducenti so alternativa tudi razni sladkorji, kot sta glukoza in fruktoza, pri občutljivih redukcijskih barvilih pa milejša isomaltoza [33]. Slaba stran teh reducentov je, da njihove odpadne kopeli vsebujejo velike koncentracije raztopljenih organskih hidroksilnih spojin, ki se odražajo v visokih vrednostih BPK (biokemijska potreba po kisiku), KPK (kemijska potreba po kisiku) in TOC (celotni organski ogljik).

5.4 Biotehnološki (encimski) postopek

Z ekološkega vidika je encimska redukcija in oksidacija barvil ena najzanimivejših zamenjav. Ker ni potrebno naknadno čiščenje končnih kopeli, je atraktivna tudi z ekonomskega vidika, saj zniža stroške postopka. Glavne prednosti encimskih postopkov so: nižja temperatura in krajši čas obdelave, odsotnost sicer potrebnih dodatnih kemikalij in netoksičnost encimskih proteinov ter njihova biorazgradljivost [34]. Metoda encimske redukcije še ni raziskana; nedavno je bila odkrita bakterija *Clostridium isatidis* z zmožnostjo tvorbe redoks potenciala od -476 do -602 mV in je tako zmožna redukcije indigo barvila [35, 36, 37].

Medtem ko je encimska redukcija šele cilj raziskav, pa je že patentiran postopek encimske oksidacije redukcijskih barvil [38]. Oksireduktaze so encimi, ki katalizirajo oksidacijo raznih aromatskih spojin, predvsem fenolov in anilina [39]. Za oksidacijo redukcijskih in žvepljenih barvil se uporabljata dve skupini oksireduktaz, in sicer lakaze in peroksidaze. Lakaze so encimi z redoks potencialom okrog $+780$ mV, ki katalizirajo oksidacijo fenolov in drugih podobnih spojin, peroksidaze pa so encimi, ki katalizirajo oksidacijo fenolov in podobnih spojin ob prisotnosti vodikovega peroksida. Za povečanje aktivnosti lakaz se dodaja t.i. redoks mediator (npr. ABTS (2,2'-azino-bis(3-etilbenziazolin-6-žveplove kislina)), ki pomaga pri prenosu elektronov med barvilom in encimom [40].

5.5 Vključitev fizikalnih metod v proces barvanja

Vključitev fizikalnih metod v proces barvanja, kot je ultrazvok, elektromagnetno polje in UV-žarčenje, se je izkazalo zelo uporabno pri pospeševanju redukcijskih in oksidacijskih procesov.

5.5.1 Redukcijski proces z uporabo ultrazvoka

Ultrazvok je valovanje s frekvenco nad 20 kHz, ki ga človeško uho ne zazna. Pri postopku barvanja ga uporabljajo z namenom, da izboljšajo proces barvanja s povečanjem difuzije barvila na vlakno in s skrajšanjem časa in zmanjšanjem energije, potrebnega za pridobitev zelenega barvnega tona. Ultrazvok deluje na vlakna, pri čemer poveča njihovo nabrekanje in tako omogoča molekulam barvila lažji prehod v notranjost vlaken in na barvalno kopel tako, da cepi agregate barvila v kopeli na manjše delce in deluje kot dispergator. Zaradi povečanja površine barvila in sočasnega zmanjšanja mejne površine difuzije je možnost trčenja med molekulo redukcijskega sredstva in molekulo indiga večja in končno se poveča hitrost reakcije.

S pomočjo ultrazvoka je tako mogoče povečati učinkovitost barvanja, čeprav je potrebna prisotnost reducenta [41, 42, 43, 44, 45].

5.5.2 Uporaba elektromagnetnega polja

Vključitev elektromagnetnega polja v proces barvanja je alternativna fizikalna metoda, ki prav tako vpliva na tekstilni material in/ali reagente v barvalni kopeli. Delovanje elektromagnetnega polja poveča transformacijo kinona v hidrokinon in stabilizira natrijev ditionit pred prehitro oksidacijo. Poleg tega deluje na povečanje adsorpcije barvila na vlakno [45, 46, 47, 48, 49].

5.5.3 Uporaba UV in IR

Ultravijolično (UV) valovanje je elektromagnetno valovanje z valovno dolžino, krajšo od valovne dolžine vidne svetlobe, vendar daljšo od valovne dolžine rentgenskih žarkov (IR). Območje UV in IR valovanja je med 300 in 1200 nm valovne dolžine. Raziskave dokazujejo, da je mogoče izvesti fotokemično barvanje materiala z redukcijskimi barvili kot okolju prijaznejšo metodo [50, 51].

6.0 SKLEP

V prispevku so nakazane kemične, ekološke in ekonomske prednosti najnovejših raziskav, vezanih na barvanje tekstilnih vlaken z redukcijskimi barvili. Posebna pozornost je namenjena metodam in postopkom, ki ne uporabljajo okolju neprijaznega reducenta natrijevega ditionita.

Elektrokemijske metode ponujajo ekološke in ekonomske prednosti, saj močno zmanjšajo porabo kemikalij in energije, vendar bodo metode zanesljivo uporabne za masovno industrijsko proizvodnjo šele z rešitvijo tehnično-tehnoloških pomanjkljivosti, kot sta ekološki problem mediatorja v odpadnih vodah po izpiranju in morebitna ponovna uporaba reoksidiranega neizčrpanega barvila po filtriranju.

Biotehnoška oz. encimska redukcija in oksidacija redukcijskega barvila se kaže kot zelo dobra ekološka rešitev, saj so encimi naravnega izvora in veljajo za popolnoma biorazgradljive, vendar je postopek še vedno le na stopnji laboratorijskih preizkušanj in za masovno industrijsko uporabo še vedno neuporaben.

Fizikalne metode v procesu barvanja (npr. ultrazvok, elektromagnetno polje, UV in IR) skrajšujejo barvalni čas, ne vplivajo pa na rešitev ekološkega problema zaradi prisotnosti toksičnih kemikalij.

Literatura

- [1] ROESSLER, A., CRETENAND, D., DOSSENBACH, O., MARTE, W. in RYS, P. Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochimica Acta*, 2002, no. 47, p. 1989–1995.
- [2] ROESSLER, A. in JIN, X. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. *Dyes Pigments*, 2003, vol. 59, p. 223–235.
- [3] ZAVRŠNIK, T. Redukcijska barvila danes in v prihodnosti. *Tekstilec*, 2002, vol. 45, št. 3–4, str. 69–77.
- [4] ETTERS, JN. pH-Controlled indigo dyeing: Buffered dye-baths vs caustic dosing. *American Dyestuff Reporter*, 1998, vol. 87, p. 15–17.
- [5] POLENOV, YUV., PUSHKINA, VA., BUDANOV, VV. in KHLINSKAYA, OS. Kinetics of heterogeneous reduction of red-brown Zh Vat dye with Rongalite in the absence of diffusion hindrance. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74, no. 8, p. 1301–1304.
- [6] ASPLAND, JR. A series on dyeing. Chapter III. Part I. Vat dyes and their application. *Textile Chemist Colorist*, 1992, vol. 24, p. 22–24.
- [7] ADESANYA IBIDAPO, T. Application of redox potentials in the selection of reducing agents for vat dyes. *The Chemical Engineering Journal*, 1992, vol. 49, p. 73–78.
- [8] RADUGIN, MV., ZAKHAROV, AG., LEBEDEVA, TN. in KOLOV, AL. Kinetics and thermodynamics of reduction-oxidation of vat dyes on cellulose material. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1996, vol. 69, p. 709–711.
- [9] RADUGIN, MV., ZAKHAROV, AG., LEBEDEV, VV. in LEBEDEVA, TN. Method of obtaining the thermodynamic characteristics of redox behaviour of vat dyes in aqueous media. *Thermocimica Acta*, 1994, vol. 231, p. 49–54.
- [10] MARIA VALNICE B., WELLINGTON R. SOUSA, JULIANA P. DE LIMA, PATRICIA A. CARNEIRO, ARNOLD G. FOGG. Application of voltammetric technique to the analysis of indanthrene dye in alkaline solution. *Dyes and Pigments*, 2006, vol. 68, p. 19–25.
- [11] GOVAERT, F., TEMMERMAN, E., KIEKENS, P. Development of voltammetric Sensors for the determination of sodium dithionite and indanthrene/indigo dyes in alkaline solutions. *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 385, p. 307–314.
- [12] ZOLLINGER, H. *Color Chemistry; Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigment*. Verlag GmbH & Co Federal republic of Germany, 1987, p. 197–199.
- [13] *Industrial dyes, Chemistry, properties, applications*. Editor K. Hunger. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, p. 187–218.
- [14] ROESSLER, A., RYS, P., MARTE, W. *Method for the electrochemical reduction of vat and sulphur dyes*, AU2003273714, 2004.
- [15] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E., GMEINER, D., BOBLETER, O. Investigations into the electrochemical reduction of dyestuffs. *Melliand Textilberichte*, 1991, vol. 72, p. 50–54.
- [16] ROESSLER, A. *New electrochemical methods for the reduction of vat dyes*, PhD thesis, no. 15120, Zurich, 2003.
- [17] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E., GMEINER, D., BOBLETER, O. Elektrochemische Untersuchungen und Verfahren in der Textilindustrie. *Textilveredlung*, 1990, vol. 25, p. 221–226.
- [18] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E., TURCANU, A., BOBLETER, O. Dyeing behaviour of indigo reduced by indirect electrolysis. *Textile Research Journal*, 1997, vol. 67, p. 635–642.
- [19] CHAKRABORTY, JN., CHAVAN, RB. Dyeing of cotton with vat dyes using iron(II) salt complexes. *American Association of Textile Chemist Colorists*, 2004, vol. 4, p. 17–20.
- [20] BLATT, W. in SCHNEIDER, L. Electrolysis systems in dyeing technology. *Melliand Textilberichte*, 1999, vol. 80, p. 624–626.
- [21] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E., TURCANU, A., BOBLETER, O. Multi-cathode Cell with flow through electrodes for the production of iron(II)-triethanlamine complexes. *Journal of Applied electrochemistry*, 1997, vol. 27, p. 1021–1028.
- [22] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E. in TURCANU, A. Continuous Sulfur Dyeing without Reducing Agents: Fully Reduced Sulfur Black 1 by cathodic Reduction. *Textile Chemist and Colorist*, 1998, vol. 30, p. 72–77.
- [23] BECHTOLD, T. in KRUEGER, R. *Method for producing aqueous alkaline solutions or reduced indigoid dyes*, US6767448, 2004.
- [24] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E., BOBLETER, O., BLATT, W. in SCHNEIDER L. Optimization of multi-cathode membrane electrolyzers for the indirect electrochemical reduction of indigo. *Chemical Engineering Technology*, 1998, vol. 21, p. 877–880.
- [25] ROESSLER, A., DOSSENBACH, O., MARTE, W. in RYS, P. Direct electrochemical reduction of indigo: process optimization and scale-up in a flow cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, vol. 32, p. 647–651.
- [26] ROESSLER, A. in CRETENAND, D. Direct electrochemical reduction of vat dyes in a fixed bed of graphite granules. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 63, p. 29–37.
- [27] RAMESH. P. in SAMPATH, S. Electrochemical and spectroscopic characterization of quinine functionalized exfoliated graphite. *Analyst*, 2001, vol. 126, p. 1872–1877.

- [28] ROESSLER, A., DOSSENBACH, O., MARTE, W. in RYS, P. Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes. *Dyes Pigments*, 2002, vol. 54, p. 141–146.
- [29] COMISSO, N. in MENGOLI, G. Catalytic reduction of vat and sulphur dyes with hydrogen. *Environ Chem Lett*, 2004, p. 229–232.
- [30] MARTE, W. in RYS, P. *Dyeing and printing of cellulosic fibre materials with vat dyes with mono- or dihydroxyacetone as reducing agent*, US4950306, 1990.
- [31] BOLINGER, R. WILHELM. *Investigation using examples of α -hydroxyketones systems and oregonator*, PhD thesis, no. 13637, Zurich, 2000.
- [32] BAUMGARTE, U. Developments in vat dyes and in their application 1974–1986. *Rev Prog Coloration*, 1987, vol. 17, p. 29–38.
- [33] Application for the approval of isomaltulose, *Regulation (EC) No 258/97 of the European Parliament and of the Council of 27th January 1997 concerning novel foods and novel food*.
- [34] CAVACO-PAULO, A. Enzymatic Processing with Enzymes. V 5th World Conference Autex, 2005, p. 425–428.
- [35] PADDEN, AN., JOHN, P., COLINS, MD., HUTSON, R. in HALL, AR. Indigo-reducing *Clostridium isatidis* Isolated from a Variety of Sources, including a 10th-Century Viking Dye Vat. *Journal of Archaeological Science*, 2000, vol. 27, p. 953–956.
- [36] YUMOTO, I., HIROTA, K., NODASAKA, Y., YOKOTA, Y., HOSHINO, T., NAKAJIMA, K. Alkalibacterium psychrotolerans sp. nov., a psychrotolerant obligate alkaliphile that reduces an indigo dye. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2004, vol. 54, p. 2379–2383.
- [37] NICHOLSON, SK., JOHN, P. Bacterial indigo reduction. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2004, vol. 22, no. 5/6, p. 397–400.
- [38] DEUSSEN, HJW., LUND, H., XU, F. in SALMON, S. *Enzymatic methods for dyeing with reduced vat and sulphur dyes*, WO0031333, 2000.
- [39] ZILLE, A., MUNTEANU, FD., GÜBITZ, GM. in CAVACO-PAULO A. Laccase Kinetics of degradation and coupling reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2005, vol. 33, p. 23–28.
- [40] CAVACO-PAULO, A. in GÜBITZ, G. M. *Textile processing with enzymes*. Woodhead Publishing Ltd, England, 2003, p. 3–6.
- [41] SINGH, S., DAS, S., PATIL, S. Improving dye uptake of natural fibers. *Ind Text J*, 2001, p. 9–16.
- [42] KLUTZ, DS. *Fundamental interactions of ultrasound with cotton fibers and vat dyes*, PhD thesis, North Carolina State University, 1997.
- [43] MARTE, W., MARTE, A. in MARTE, E. *Process and apparatus for the preparation of a dyeing solution and their use in textile colouration*, EP0373119, 1990.
- [44] POULAKIS, K., BACH, E., KNITTEL, D. in SCHOLLMAYER, E. Einfluss von Ultraschall auf die Verkupfungsgeschwindigkeit von Indigofarbstoffen mit α -Hydroxyacetone als Reduktionsmittel. *Textilveredlung*, 1996, vol. 31, p. 110–113.
- [45] ZAKHAROV, AG., MAXIMOV, AI., KOKSHAROV, SA. The prospects of physical effect applications under textile material treatment. V 17th IFVYCC Congress, Vienna, Austria. June 5–7, 1966, p. 173–176.
- [46] KOKSHAROV, SA. Application of magnetic treatment for improving the quality of textile materials dyeing and finishing. *Review. Moscow, TsNITELegprom*, 1989, no. 6.
- [47] KOKSHAROV, SA. in IVANOV, VV. Estimation of the effects caused by magnetic treatment of solutions using data on thermochemistry of electrolytes dissolution. *J. General Chemistry*, 1997, vol. 40, p. 69–73.
- [48] KOKSHAROV, SA. Development of the magneto-chemical method to activate processes in dyeing and finishing technologies. *Textile Chemistry*, 1998, vol. 13, no. 1, p. 64–74.
- [49] IVANOV, VV., KOKSHAROV, SA. in MELNIKOVA, BN. The influence of magnetic field on the processes of quinone-hydroquinone transitions of vat dyes. *Textile Chemistry*, 1992, vol. 2, no. 2, p. 42–48.
- [50] POBEDINSKIY, VS. in RYZHAKOV, AV. Modern UV thermal equipment and application thereof in fabric treatment. *Textile Chemistry*, 1997, vol. 11, no. 2, p. 85–88.
- [51] POBEDINSKIY, VS. Upgrading of photochemical dyeing of cotton fabrics with vat dyes. *Textile Chemistry*, 1998, vol. 13, no. 1, p. 88–95.

Prispelo/Received: 12-2005; sprejeto/accepted: 03-2006