در دسترس بصورت الکترونیک @ www.jscw.icrc.ac.ir

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۱۰، شماره ۴، (۱۳۹۹) ۳۰-۲۱

نوع مقاله: مروری

Dor: 20.1001.1.22517278.1399.10.4.3.0

مروری بر دندانه‌های طبیعی و فلزی برای کاربرد در رنگرزی الیاف

مژگان حسین‌نژاد[1*]، کمال‌الدین قرنجیگ[2]

۱- استادیار، الف)گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

۲) استاد، الف)گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۱۴ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۹/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۳۰ در دسترس به‌صورت الکترونیک: ۹۹/۱۲/۱۸

چکیده

در حال حاضر، به دلیل افزایش آگاهی از خطرات زیست‌محیطی و بهداشتی مرتبط با تولید و استفاده از مواد رنگزای مصنوعی، تقاضای بیشتری برای کاربرد مواد رنگزای طبیعی به وجود آمده است. مواد رنگزای طبیعی غیرسرطان‌زا هستند، باعث تولید شیدهای آرامش‌بخش و منحصربه‌فرد بر روی منسوجات شده و قابلیت تجزیه زیستی بهتر و سازگاری بالاتری با محیط‌زیست را دارند. با این حال، برای افزایش قدرت رنگی مواد رنگزای طبیعی، لازم است که ترکیباتی تحت عنوان دندانه در فرآیند رنگرزی استفاده شود. دندانه‌ها به دو طبقه اصلی دندانه‌های طبیعی و فلزی، دسته‌بندی می‌شوند. عملکرد دندانه کاملا شیمیایی بوده بطوریکه با ایجاد پیوند بر روی لیف، سبب برهم‌کنش مناسب بین لیف و ماده رنگزا می‌گردد. این مقاله آخرین تحقیقات در مورد دندانه‌های فلزی و توسعه دندانه‌های طبیعی برای کاربرد در فرآیند رنگرزی الیاف را ارائه می‌دهد. به همین منظور تلاش شده است تا ارتباط خواص ساختاری برای بهبود ویژگی‌های رنگرزی مورد ارزیابی قرار گیرد و چشم‌اندازها بررسی شود.

واژه‌های کلیدی

رنگرزی، مواد رنگزای طبیعی، دندانه فلزی، دندانه طبیعی، تانن.

چکیده تصویری

*نویسنده مسئول: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science and Technology

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir

Journal of Studies in Color World, Vol. 10, No.4, (2021) 21-30
Type: Review paper

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ
Journal of Studies in Color World
www.jscw.icrc.ac.ir

Review on Metal and Natural Mordants for Dyeing Fibers

Mozhgan Hosseinnezhad[*1, 2], Kamaladin Gharanjig[1, 2]
1- Department of Organic Colorants; Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.
2- Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

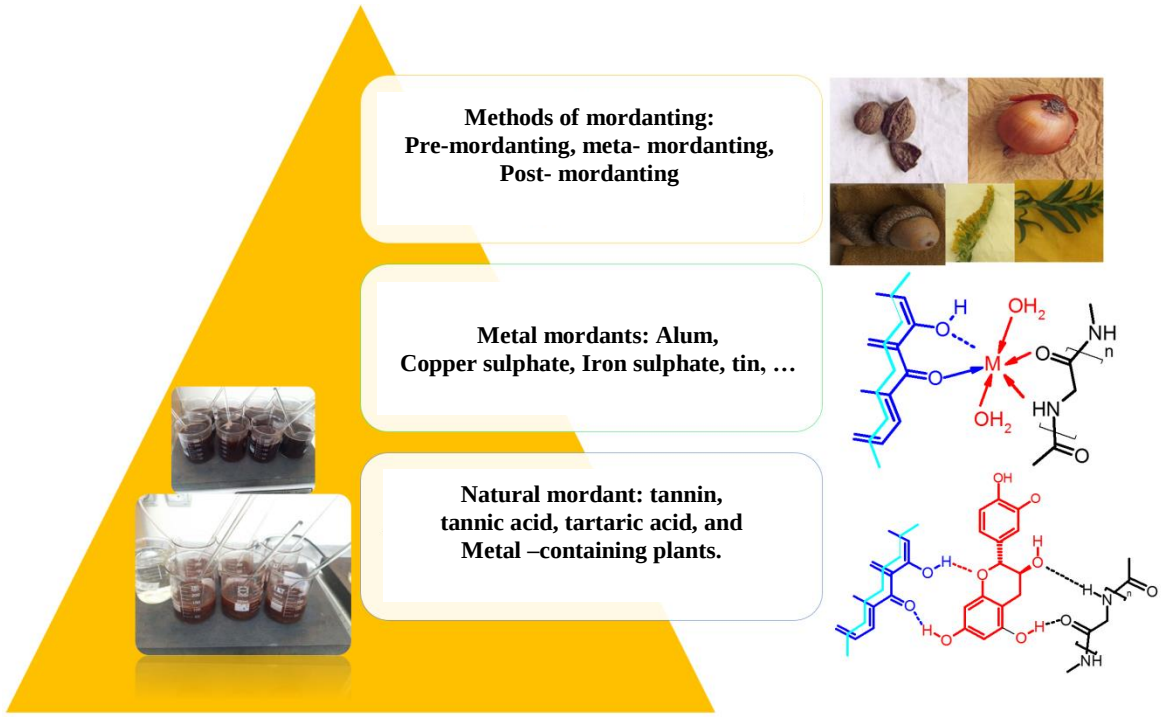
Abstract

At present, a higher demand is put towards the use of natural dyes due to increased awareness of the environmental and health hazards associated with the synthesis and use of synthetic dyes. Natural dyes are non-carcinogenic, produce soothing and exclusive color to the textiles, and have better biodegradability and higher compatibility with the environment. However, with the increased interest in natural plant dyes a greater importance was given to using mordant in dyeing processes. The mordants classified into two main groups: natural and metal mordant. The action of the mordant is purely chemical bonding, which is fixed on the fibers in combination with any given colorants. This paper presents the latest research on metal mordant and the development of natural mordant for use in the fiber dyeing process. For this end, an attempt structure properties to improve dyeing properties and to test landscape perspective.

Keywords

Dyeing, Natural dyes, Metal mordant, Natural mordant, Tannin.

Graphical abstract



Corresponding author: hosseinnezhad-mo@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه صنعت نساجی برای کاهش استفاده از مواد مضر به ویژه مواد دارای اثرات جهش‌زا، سرطان‌زا و حساسیت‌زا در فرآیندهای مختلف از جمله رنگرزی، تحت فشار زیادی می‌باشد [۱]. بیشتر منسوجات با استفاده از مواد رنگزای مصنوعی رنگرزی و یا چاپ می‌شوند، با این حال امروزه تاثیرات زیست‌محیطی، ساختارهای شیمیایی و محتوای مواد رنگزای مصنوعی مورد سوال و انتقاد قرار دارند. در این راستا، بسیاری از پژوهش‌ها بر روی روش‌ها، استراتژی‌های تولید پایدار، تمیزتر و مقرون به صرفه‌تر متمرکز شده‌اند. بنابراین مواد رنگزا و روش‌های طبیعی علاقه محققان، طراحان و هنرمندان را به خود معطوف کرده است. تمام الیاف طبیعی و اغلب الیاف مصنوعی را می‌توان با مواد رنگزای طبیعی، رنگ‌آمیزی نمود. با استفاده از مواد رنگزای طبیعی، دندانه‌ها، زیرآیندها و روش‌های مختلف، می‌توان فام‌ها و طرح‌های بسیار متنوعی را تولید کرد. مواد رنگزای طبیعی از گیاهان، حیوانات و مواد معدنی به دست می‌آیند. امروزه استفاده از پسماندهای زیستی و محصولات جانبی از صنایع مختلف و کشاورزی از دیدگاه پایداری و بوم‌شناسی اهمیت پیدا کرده‌اند. همچنین تحقیقاتی در مورد استفاده از قارچ‌ها و جلبک‌ها در رنگرزی انجام شده است [۲، ۳].

از نظر پایداری، همه رنگرزی‌های مبتنی بر مواد رنگزای مصنوعی از منابع غیرقابل احیا تهیه می‌شوند درحالیکه در رنگرزی طبیعی، مواد رنگزا دارای منابع تجدیدپذیر هستند. این ویژگی سبب شده که مواد رنگزای طبیعی یک دسته بسیار جالب از مواد رنگزا باشند. الیاف نساجی، به ویژه الیاف سلولزی، تمایل زیادی به مواد رنگزای طبیعی ندارند. بنابراین آن‌ها تحت یک مرحله اضافی با عنوان دندانه دادن قرار می‌گیرند. برخلاف الیاف حیوانی، الیاف گیاهی مانند کتان و پنبه، برهم‌کنش قوی با دندانه‌ها ندارند، در نتیجه در مقایسه این دو نوع لیف، الیاف پشمی و ابریشمی رنگ‌های درخشان‌تری ارائه می‌کنند. دندانه دادن برای پنبه به دلیل عدم وجود گروه‌های آمینه و کربوکسی، بسیار مهم است، زیرا رنگرزی آن از پشم یا ابریشم دشوارتر است [۳]. نایلون معمولا با مواد رنگزای دیسپرس و اسیدی رنگرزی می‌شود. با این حال، در سال‌های اخیر، علاقه قابل توجهی برای استفاده از مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی نایلون و بسیاری از الیاف مصنوعی ایجاد شده است. با این وجود، اکثر مواد رنگزای طبیعی ماندگاری ضعیفی داشته و با گذشت زمان کمرنگ می‌شوند. به همین دلیل بسیاری از فلزات واسطه، تحت عنوان دندانه فلزی در فرآیند رنگرزی استفاده می‌شوند. این مواد شامل یون‌های فلزات سنگین مانند مس، آهن، کروم، کبالت، نیکل یا آلومینیم است که باقیمانده آن در پساب رنگرزی، مشکلات زیست محیطی جدی را ایجاد می‌کند. دندانه، دارای عملکرد تثبیت ماده رنگزا بر روی زیرآیند از طریق ایجاد یک ماده نامحلول است که می‌تواند علاوه بر رنگرزی در رفع و یا تشدید لکه‌های موجود در بافت‌ها و یا سلول‌ها استفاده شود [۴].

۲- دندانه

دندانه‌ها، نمک‌های فلزی، یون فلزی حاوی ترکیبات طبیعی و یا سایر مواد تشکیل‌دهنده پیچیده‌ای هستند که برای بهبود جذب و تثبیت مواد رنگزا و تغییر و بهبود ویژگی‌های شید و ثبات استفاده می‌شوند. قدرت و مختصات رنگی، به شدت تحت تاثیر روش دندانه دادن و نوع دندانه است. هر دندانه، کمپلکس‌های مختلفی از مواد رنگزا ایجاد کرده که منجر به ایجاد رنگ‌ها و ویژگی‌های ثباتی متفاوتی می‌گردد. برای دندانه دادن در رنگرزی طبیعی، سه روش مختلف دندانه قبل، دندانه هم‌زمان و دندانه بعد وجود دارد. ارائه قوانین و دستورالعمل‌های سختگیرانه برای این منظور امکان پذیر نیست زیرا نتایج به نوع گیاه و دندانه وابسته است. روش دندانه قبل و بعد، اغلب شیدهای تیره‌تری نسبت به دندانه هم‌زمان ایجاد می‌کند. غلظت دندانه نیز عامل حیاتی در تیره‌ترشدن شید می‌باشد. علاوه بر روش‌های استخراج و دندانه‌دارکردن، عواملی مانند دما، زمان رنگرزی و pH نیز بر نتایج رنگرزی نیز تاثیر می‌گذارد. دندانه سبب اتصال ماده رنگزا به لیف شده و با تغییر pH حمام رنگرزی، سبب بهبود خواص رنگرزی الیاف می‌شوند [۵]. نظر محققان درباره اثر pH متفاوت است. پس از اصلاح سطحی نمونه‌های الیاف پشم رنگرزی شده در محیط‌های اسیدی و قلیایی، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های رنگی و خواص پایداری مشاهده می‌شود. اصلاح سطحی اسیدی سبب روشن‌ترشدن شیدها شده که ممکن است به دلیل آبکافت کمپلکس‌ها و اثر متقابل مواد رنگزا در محیط اسیدی باشد. شرایط بهینه برای دما، زمان دندانه دادن و غلظت دندانه به ترتیب ۶۰ درجه سانتی‌گراد، ۳۰ دقیقه و ۲۸/۱۸ درصد است. با این حال در برخی موارد، زمان طولانی‌تری لازم است که در این صورت، مقاومت لیف به ویژه در مورد ابریشم، کاهش می‌یابد [۶]. مواد رنگزای طبیعی را می‌توان براساس نوع کاربرد، به دو گروه مستقیم[1] و غیرمستقیم[2] تقسیم‌بندی کرد. مواد رنگزای متصل شونده، مانند نیل، زردچوبه و غیره، نیاز به هیچ اصلاح سطحی اضافی منسوجات (پارچه و الیاف) پیش از رنگرزی ندارند. برعکس مواد رنگزای غیرمستقیم مانند روناس، کوچینال و غیره، قبل از رنگرزی نیاز به یک فرآیند اصلاح سطحی تحت عنوان دندانه‌دارکردن دارند. این مواد رنگزا با توجه به نوع دندانه مورد استفاده، می‌توانند فام‌های متنوعی بر روی الیاف ایجاد کنند اما مواد رنگزای مستقیم، دقیقا فام خود را به الیاف منتقل می‌کنند. برخی مواد رنگزای طبیعی می‌توانند با مجموعه‌ای از فلزات مانند نمک‌های فلزی آهن، آلومینیم، مس، قلع و کروم، کمپلکس تشکیل دهند. برخی از دندانه‌های فلزی می‌توانند ویژگی‌های ثباتی را افزایش دهند. بنابراین طیف گسترده‌ای از رنگ‌ها با شیدها، تاریکی-روشنایی و مقادیر ثباتی متنوع، می‌توانند براساس نوع و غلظت ماده رنگزا، دندانه و روش دندانه‌دادن تولید شوند [۷].

۳- طبقه‌بندی دندانه‌ها

رنگرزان اولیه تصور می‌کردند که یک دندانه، سبب بازشدن منافذ الیاف شده و ماده رنگزا می‌تواند به درون الیاف نفوذ کند اما بعدها مشخص شد که برهم‌کنش‌های شیمیایی سبب اتصال موثر ماده رنگزا به الیاف در حضور دندانه می‌گردد. آلوم، براده‌های آهن و قلع از دیرباز به عنوان

[1] Substantive
[2] Nonsubstantive

مقاله

دندانه در فرآیند رنگرزی استفاده می‌شدند. امروزه، رنگرزی طبیعی فراتر از کاربردهای سنتی خود است و تنوع رنگ و ویژگی‌های ثباتی دارای اهمیت بسزایی می‌باشند. برهم‌کنش‌های بین الیاف و دندانه‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است [۸]. در برخی تحقیقات دو نوع طبقه‌بندی تحت عنوان دندانه‌های شیمیایی و دندانه‌های طبیعی برای این مواد در نظر گرفته شده است. اما برخی تحقیقات نشان می‌دهند که سه نوع متفاوت از دندانه وجود دارند که عبارتند از: نمک‌های فلزی یا دندانه‌های فلزی، دندانه‌های گیاهی و دندانه‌های بر پایه مواد نفتی [۷]. آلوم، دی‌کرمات پتاسیم، کلرید قلع، سولفات مس و سولفات آهن از دندانه‌های فلزی بوده و تانن از انواع طبیعی دندانه‌ها می‌باشد [۹].

۴- دندانه‌های فلزی مرسوم و اثرات زیست‌محیطی آن‌ها

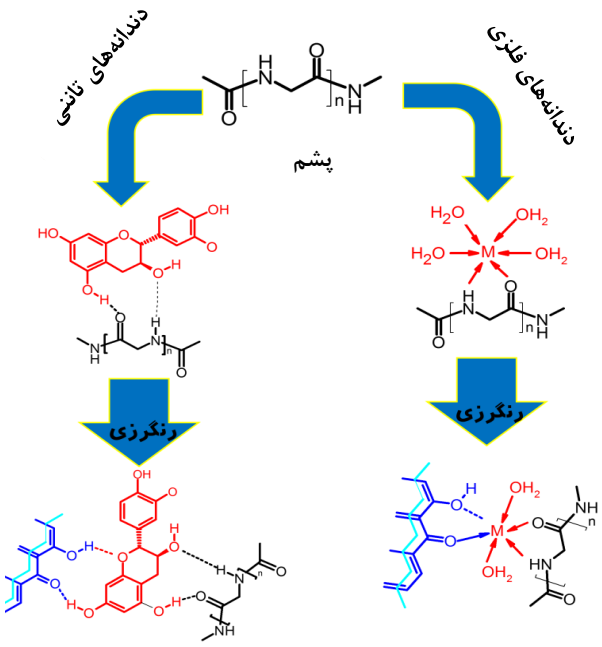
دیدگاه عمومی و مرسوم از واژه طبیعی، کاملا ایمن و دوستدار محیط‌زیست است. برخلاف این باور، تمام مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی طبیعی، کاملا ایمن و بی‌خطر نیستند. به طور کلی اعتقاد براین است که دندانه‌های فلزی از نظر زیست‌محیطی خطرناک هستند اما غلظت و نوع دندانه بسیار مهم است. درواقع مقدار دندانه تثبیت شده بر روی منسوجات و وارد شده به پساب باید باتوجه به حد بالای معیارهای زیست‌محیطی مورد ارزیابی قرار گیرد. تحقیقات نشان می‌دهد که هنگام رنگرزی الیاف سلولز با مواد رنگزای طبیعی، بار شیمیایی پساب در محدوده مجاز است. اما در رنگرزی این الیاف با ماده رنگزای فعال، هم محتوای رنگی و هم مقدار نمک موجود در پساب نسبتا زیاد است. محتوای رنگی در پساب رنگرزی الیاف سلولز با مواد رنگزای مستقیم ناچیز بوده اما میزان نمک آن دو برابر مقدار مجاز است [۱۰]. محتوای بیش از حد مشخص یون‌های فلزی در محصولات نساجی و پساب تخلیه شده از صنایع نساجی قطعا ممنوع است. آلوم و سولفات آهن، ایمن‌ترین فلزات هستند و از قلع می‌توان تا حد معینی استفاده کرد، درواقع استفاده از قلع توسط بسیاری از قوانین زیست‌محیطی ممنوع نشده است، اما وجود آن در پساب از نظر زیست‌محیطی مطلوب نیست. استفاده از کروم و مس با توجه به سمی بودن آن‌ها تقریبا مجاز نیست. کروم به عنوان یک فلز سمی، از طریق پوست و مخاط تنفسی جذب شده و سبب بسیاری از بیماری‌ها از جمله سرطان می‌شود و استفاده از آن براساس استانداردهای بین‌المللی ممنوع است. اما در مورد مس می‌توان از غلظت‌های کم (کمتر از ۱٪) برای ایجاد شیدهای خاص استفاده کرد. سولفات آهن به طور گسترده در رنگرزی و چاپ طبیعی منسوجات استفاده می‌شود. استفاده از نمک‌های آهن، سبب ایجاد پس زمینه سیاه یا خاکستری بر روی منسوجات شده و شید نهایی را کدر می‌کند. بهینه‌سازی فرآیند و دستورالعمل‌های رنگرزی طبیعی در حضور دندانه‌های فلزی برای اطمینان از بیشینه کاربرد ماده رنگرا در حمام، وجود حداقل محتوای فلزی در پساب و دستیابی به بالاترین ویژگی‌های ثباتی ضروری است [۱۱]. می‌توان راه‌کارهای زیر را برای کاهش تاثیرات زیست‌محیطی دندانه‌های فلزی پیشنهاد کرد:

- کاهش محتوای ناسازگار فلزی در پساب با بهبود جذب حمام در رنگرزی از طریق استفاده از تجهیزات کمکی.
- اصلاح سطحی اولیه قبل از رنگرزی برای افزایش جذب یون‌های فلزی توسط مواد نساجی توسط روش‌های جدید مانند پلاسما، سونوگرافی، پرتوفرابنفش، اصلاح آنزیمی، ماکروویو و غیره.
- جایگزینی دندانه‌های فلزی نامطلوب با انواع دوستدار محیط‌زیست و یا دندانه‌های زیستی [۱۰].

غلظت دندانه یک عامل موثر بر روی مختصات رنگی و روشنایی در رنگرزی طبیعی است. با این حال، هیچ قاعده محکمی برای رابطه بین غلظت دندانه و قدرت رنگی وجود ندارد. براساس نوع گیاه و دندانه، این رابطه می‌تواند مستقیم و یا معکوس باشد. علاوه بر آن، براساس نوع دندانه، درجه اختلاف رنگ، ممکن است بیشتر یا کمتر باشد [۱۲].

تحقیقات زیادی بر روی کاربرد دندانه فلزی برای تولید شید جدید در رنگرزی طبیعی انجام شده است. علی و همکارانش از عصاره گلابی خاردار به عنوان یک ماده رنگزای طبیعی قرمز برای رنگرزی الیاف پشم استفاده کردند. آن‌ها دو روش دندانه قبل و بعد را با استفاده از سولفات مس، سولفات آهن، دی‌کرومات پتاسیم و اسید تانیک برای رنگرزی پشم مورد ارزیابی قرار دادند. رنگ و خواص ثباتی الیاف رنگرزی شده در جدول ۱ آورده شده است. نتایج نشان داد که الیاف رنگرزی شده دارای خواص ثباتی خوبی هستند. اثر pH و دما در فرآیند رنگرزی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که بهترین شرایط در pH=۵ و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید [۱۳].

رادر و همکارانش از عصاره میوه آدهاتودا واسیکا[1] با غلظت ۳، ۵ و ۱۰ درصد برای رنگرزی الیاف پشم در حضور دندانه‌های فلزی استفاده نمودند. در این پژوهش از سولفات آهن، آلوم و کلرید قلع به ترتیب با غلظت ۵، ۱۰ و ۱٪ استفاده شد.



شکل ۱- برهم‌کنش‌های لیف، دندانه و مواد رنگزا [۸].

[1] Adhatoda vasica

جدول ۱- خواص ثباتی و رنگ الیاف رنگرزی شده با عصاره گلابی خاردار [۱۳].

دندانه	رنگ الیاف	ثبات نوری	ثبات شستشویی		ثبات سایشی	
			تغییر رنگ	لکه‌گذاری	خشک	تر
بدون دندانه	زرد	۶	۳	۳-۴	۳-۴	۳
سولفات آهن	زرد مایل به قهوه‌ای	۷	۴	۴	۴-۵	۴-۵
سولفات مس	سبز	۷-۸	۴-۵	۴-۵	۵	۵
دی‌کرومات پتاسیم	سبز زیتونی	۷	۴-۵	۴-۵	۴	۴
اسید تانیک	قرمز	۸	۵	۵	۴-۵	۴-۵

نتایج نشان داد که الیاف رنگرزی شده دارای قدرت رنگی و خواص رنگی خوبی هستند اما مقدار قابل‌توجهی (سه برابر حد مجاز) از یون‌های فلزی در پساب وجود داشت که لزوم استفاده از دندانه‌های زیستی و یا روش‌های پیش اصلاح سطحی را در این رنگرزی نشان داد [۱۴]. پونراتاناسین[1] و همکارانش از عصاره پوست درخت حرا برای رنگرزی الیاف ابریشم استفاده کردند. در این پژوهش از آلوم، سولفات آهن و سولفات مس به عنوان دندانه فلزی با سه روش دندانه قبل، همزمان و بعد استفاده شد. خواص ثباتی و نمونه الیاف رنگرزی شده با روش پیش دندانه در جدول ۲ نشان داده شده است. شرایط بهینه حمام رنگرزی در این پژوهش عبارتند از: زمان؛ ۶۰ دقیقه، دما؛ ۹۰ درجه سانتی‌گراد و pH؛ ۳. با افزایش غلظت ماده رنگزا و دندانه، برداشت رنگی بر روی الیاف بهبود یافت. دندانه‌های فلزی شیدهای متفاوتی از قرمز مایل به قهوه‌ای تیره داشته و تیره‌ترین شید برای سولفات آهن به دست آمد. خواص ثباتی اغلب الیاف رنگرزی شده متوسط تا خیلی خوب بود اما ثبات نوری بسیار ضعیفی برای الیاف رنگرزی شده در حضور کلرید قلع، به دست آمد [۱۵]. حاجی و همکارانش از عصاره اسپند دانه به عنوان ماده رنگزا برای رنگرزی الیاف پشم استفاده کردند. این گیاه به وفور در بسیاری از مناطق ایران در دسترس است. در این پژوهش از آلوم به عنوان دندانه فلزی به روش پیش دندانه استفاده شد. نتایج نشان داد که دما و pH بیشترین اثر را بر روی کیفیت الیاف رنگرزی شده دارند. الیاف رنگرزی شده در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، خواص ثباتی خوبی نشان دادند [۱۶].

۵- دندانه‌های طبیعی

امروزه تحقیقات زیادی در مورد استفاده از مواد زیستی و محصولات جانبی صنایع غذایی، نوشیدنی، کشاورزی و غیره در رنگرزی طبیعی انجام شده است. تحقیقات زیادی نیز برای کاربرد دورریزهای این صنایع در مسیر مفید و سازگار با محیط‌زیست در حال انجام است. نگرانی‌های زیست‌محیطی، منجر به انتقاد از کاربرد نمک‌های فلزی معمولی در رنگرزی طبیعی نساجی به دلیل باقیمانده یون‌های فلزی سمی در فاضلاب و مشکل دفع پساب شده است. جایگزینی دندانه‌های فلزی با دندانه‌های زیستی، محدوده جذاب و مورد علاقه بسیاری از محققان است. گیاهان و مواد زیستی بی‌شماری را می‌توان به عنوان دندانه‌های احتمالی برای کاربرد در رنگرزی و گسترش دامنه فام درنظر گرفت. عملکرد دندانه طبیعی و قدرت تثبیت آن بسیار وابسته به ساختار شیمیایی و محتوای تانن یا یون‌های فلزی می‌باشد. امروزه دندانه‌های زیستی، طیف وسیعی از تانن‌ها، اسید تانیک، اسید تارتاریک و گیاهان حاوی فلز گرفته تا پساب‌های زیستی و محصولات جانبی صنایع را شامل می‌شوند. در این میان تانن‌ها در رنگرزی و چاپ طبیعی، نقش پررنگ‌تری دارند. دندانه‌های طبیعی نیز مانند دندانه‌های فلزی، براساس نوع و غلظتشان می‌توانند بر روی برداشت رنگی و ویژگی‌های ثباتی موثر باشند. به بیان دیگر، ویژگی‌های رنگی و ثباتی و هزینه رنگرزی طبیعی و دندانه‌های زیستی توسط بسیاری از عوامل مانند منبع ماده رنگزای طبیعی، نوع، منبع و غلظت دندانه، روش دندانه دادن، شرایط استخراج، روش دندانه دادن، شرایط رنگرزی و غیره مشخص می‌شود. برای مثال، عصاره انبه جدا از اینکه می‌تواند به عنوان دندانه طبیعی استفاده شود، قابلیت کاربرد به عنوان ماده رنگزا را دارد اما هیچیک از دندانه‌های فلزی قابلیت استفاده به عنوان ماده رنگزا را ندارند [۱۷].

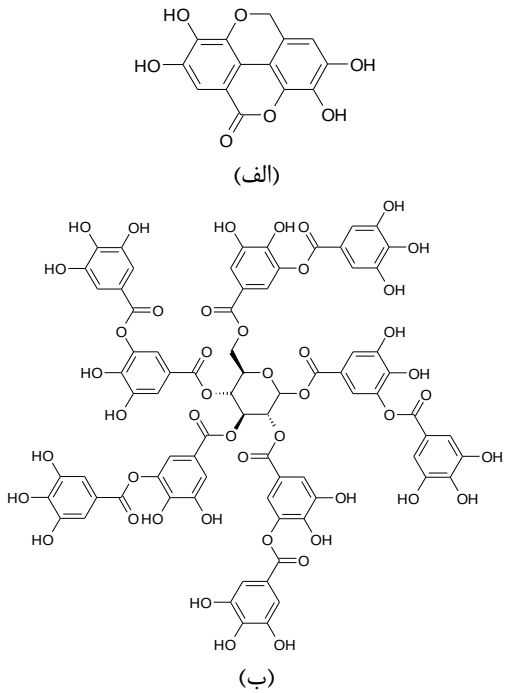
اصلاح تانن اولین بار توسط سگوئین در سال ۱۷۹۶ برای توصیف روند تبدیل پوست حیوانات به چرم با کمک عصاره گیاهان، استفاده شد. تانن یک محصول گیاهی قابض است که در طیف وسیعی از گیاهان یافت می‌شود. تانن در بخش‌های مختلف گیاهان شامل پوست، چوب، میوه، غلاف میوه، برگ و ریشه گیاهان وجود دارد. تانن‌ها ترکیبات پلی‌فنلی محلول در آب با وزن مولکولی بالا و حاوی گروه‌های هیدروکسیل فنلی بوده که آن‌ها را قادر می‌سازد تا پیوند موثر بین پروتئین و درشت مولکول‌ها ایجاد کنند و به عنوان دندانه در فرآیند رنگرزی استفاده شوند. ساختار شیمیایی تانن و اسید تانیک در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۸]. استفاده از گیاهان دارای محتوای فلزی به عنوان دندانه طبیعی فلزی یک رویکرد امیدوارکننده برای جایگزینی دندانه‌های فلزی به ویژه انواع سمی است. عملکرد این دندانه وابسته به ساختار شیمیایی و مقدار و نوع یون(های) فلزی موجود است.

[1] Punrattanasin

مقاله

جدول ۲- الیاف ابریشم رنگرزی شده با عصاره پوست درخت حرا با روش پیش دندانه [۱۵].

دندانه	الیاف رنگرزی شده	ثبات نوری	ثبات شستشویی		ثبات سایشی	
			تغییر رنگ	لکه‌گذاری	خشک	تر
بدون دندانه		۳	۱-۲	۴-۵	۴-۵	۴
آلوم		۳	۱-۲	۴-۵	۴	۳-۴
سولفات مس		۴	۱-۲	۴-۵	۳-۴	۳
سولفات آهن		۴	۳	۴-۵	۴	۳-۴
کلرید قلع		۱	۱-۲	۴-۵	۴	۳-۴



(الف)

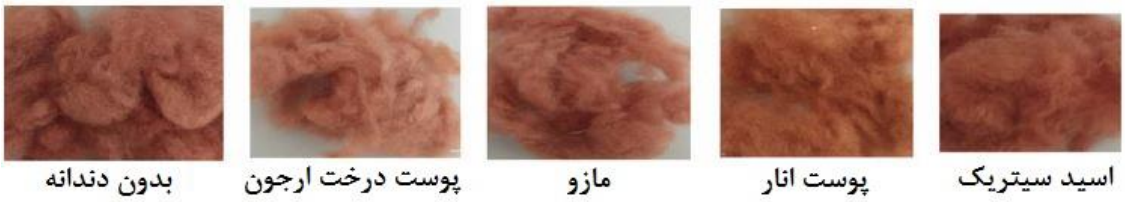
(ب)

شکل ۲- ساختار شیمیایی الف) تانن و ب) اسید تانیک [۱۸].

کروموفورهای ذاتی و یون(های) فلزی موجود در ساختار دندانه‌های طبیعی منجر به تغییر در مختصات رنگی و خواص پایداری منسوجات رنگرزی شده می‌گردند. غلظت و نوع دندانه زیستی ممکن است به طور مثبت و منفی بر خصوصیات رنگی و پایداری منسوجات رنگرزی شده تاثیر بگذارد. شیدهای مختلف و تغییرات ثباتی را می‌توان به برهم‌کنش‌های متفاوت بین ماده رنگزا و یون‌های فلزی دندانه زیستی و مولکول ماده رنگزا و الیاف نسبت داد [۱۹].

عادل و همکارانش از عصاره گلرنگ به عنوان ماده رنگزای طبیعی درحضور دندانه زیستی حنا، برای رنگرزی الیاف ابریشم استفاده نمودند. در این پژوهش از روش ماکروویو در مدت زمان ۵-۱ دقیقه برای رنگرزی الیاف استفاده شد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه رنگرزی برای کسب شیدهای تیره با خواص ثباتی مطلوب، شامل غلظت ۷٪ از ماده رنگزا و زمان ۳ دقیقه است [۲۰]. گانگ و همکارانش رنگرزی پشم را با استفاده از عصاره مواد رنگزای حاصل از دارچین در حضور دندانه‌های طبیعی مختلف شامل مازو، پوست انار، پوست درخت ارجون (۴-۳٪)، کلروفیل II (۵۰-۱۵٪) و اسید سیتریک ۵٪ مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که دندانه به طور مستقیم بر تغییر مختصات رنگی در نمودار فضارنگ، بسیار موثر است. الیاف دندانه داده شده با پوست انار در مقایسه با سایر دندانه‌ها، پس از رنگرزی، عمق و قدرت رنگی بالاتری نشان دادند که به دلیل محتوای بالای ترکیبات پلی‌فنلیک در پوست انار است (شکل ۳) در این پژوهش، الیاف رنگرزی شده دارای ثبات رنگی خوب تا عالی بودند [۲۱].

ایسمال و همکارانش برای اولین بار از عصاره پوست سبز بادام به عنوان ماده رنگزای طبیعی در رنگرزی الیاف پشم استفاده نمودند. آن‌ها اثر دندانه‌های مختلف گل والس، انار، رزماری و برگ درخت توجا را بر روی فرآیند رنگرزی مورد مطالعه قرار دادند. دندانه‌های زیستی به کار رفته طیف رنگی متنوعی ایجاد کردند. برای مقایسه شید ایجاد شده، دندانه‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که رزماری می‌تواند جایگزین آلوم (دندانه قبل و بعد)، سولفات آهن (دندانه قبل) و سولفات مس (دندانه قبل، بعد و همزمان) شود. گل والس، پوست انار و برگ درخت توجا را نمی‌توان جایگزین هیچ‌یک از انواع مختلف دندانه‌های فلزی به کار رفته در این تحقیق کرد.



شکل ۳- نمونه الیاف رنگرزی شده با عصاره دارچین در حضور دندانه‌های مختلف [۲۱].

با این حال، برگ درخت توجا و پوست سبز بادام بر روی الیاف پشم، رنگ بسیار نزدیکی با دندانه آلوم (دندانه قبل و بعد) ایجاد می‌کنند. در مجموع رزماری یک جایگزین بسیار مناسب از نظر قدرت رنگی و خواص ثباتی برای دندانه‌های فلزی است [۲۲].

یوسف و همکارانش مواد رنگزای آنتراکوئینون را از روناس استخراج نموده و با استفاده از دندانه زیستی اقاقیا بر روی الیاف پشم اعمال نمودند (شکل ۴). آنها از سه روش دندانه قبل، بعد و همزمان برای دندانه دادن الیاف استفاده نمودند و نتایج نشان داد که روش دندانه قبل برای کسب بهترین نتایج دارای ارجحیت است. الیاف رنگرزی شده همگی دارای شید قرمز بوده و خواص ثباتی عالی نشان دادند. نتایج نشان داد که این دندانه با توجه به خواص رنگی و ثباتی عالی، جایگزین مناسبی برای دندانه‌های فلزی است [۲۳]. فییوروا و همکارانش از عصاره قرمز دانه بومی مکزیک برای رنگرزی الیاف کتان با استفاده از دو دندانه آلوم و اسید تانیک و مخلوط آن‌ها استفاده نمودند. آنها اثر غلظت دندانه را مورد بررسی قرار دادند و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت، روشنایی کاهش می‌یابد اما یک غلظت بهینه وجود دارد که بیش از آن تغییری در روشنایی ایجاد نمی‌شود که برای آلوم و اسید تانیک به ترتیب ۱۰ و ۲۰ درصد است. در این پژوهش از روش پیش دندانه استفاده شد و نتایج نشان داد که تثبیت رنگ در حضور دندانه فلزی بهتر از دندانه زیستی است. اما محتوای فلزی موجود در پساب هنگام استفاده از آلوم بیشتر از حد مجاز بود. بنابراین بهترین نتیجه از نظر زیست‌محیطی و برداشت رنگی هنگام استفاده از مخلوط دندانه فلزی و زیستی به دست آمد. خواص ثباتی الیاف رنگرزی شده در حضور هر دو دندانه خوب بود [۲۴].

حسین‌نژاد و همکارانش از عصاره سماق به عنوان یک دندانه طبیعی غنی از تانن برای رنگرزی الیاف ابریشم با استفاده از مواد رنگزای روناس و اسپرک استفاده نمودند. در این پژوهش از روش پیش‌دندانه با سه غلظت ۱۰، ۲۰ و ۴۰ درصد استفاده گردید. نتایج نشان داد که غلظت بهینه برای دندانه ۲۰٪ است. الیاف رنگرزی شده با روناس و اسپرک به ترتیب دارای شید قرمز و زرد با قدرت رنگی خوب است. خواص شستشویی و سایشی الیاف رنگرزی شده خوب و ثبات نوری آن متوسط بود [۲۵]. اشرفی و همکارانش از عصاره پوست انار به عنوان یک دندانه طبیعی غنی از تانن برای رنگرزی الیاف ابریشم با استفاده از روناس استفاده نمودند. در این پژوهش، روش پیش‌دندانه با غلظت بهینه ۲۰٪ به کار رفت. الیاف رنگرزی شده با روناس به ترتیب دارای شید قرمز و ثبات خوب بود [۲۶]. نتایج مشابهی با استفاده از هلیله زرد در رنگرزی الیاف پشم با استفاده از ماده رنگزای روناس به دست آمد [۲۷، ۲۸].

سانینگهام و همکارانش از عصاره چهار گیاه مختلف بومی اندونزی که حاوی فلز آلومینیم بود به عنوان دندانه در رنگرزی الیاف پنبه با ماده رنگزای روناس استفاده کردند. در این پژوهش از روش پیش دندانه استفاده شد و برای مقایسه نتایج از آلوم ۵٪ به عنوان دندانه فلزی برپایه آلومینیم استفاده شد. نتایج نشان داد که الیاف رنگرزی شده دارای شید قرمز بوده اما برداشت رنگی در حضور آلوم بالاتر از دندانه‌های زیستی است. خواص ثباتی الیاف رنگرزی شده خوب بود [۲۹]. ونکارا و همکارانش از عصاره روبیا کوردفولیا[1] با نام بومی تامین[2] به عنوان دندانه زیستی حاوی فلز آلومینیم در رنگرزی پنبه استفاده نمودند. رنگ این عصاره نارنجی مایل به قرمز است. در این پژوهش از روش پیش دندانه، غلظت ۱۰٪ دندانه و ماده رنگزای روناس استفاده گردید. نتایج نشان داد که الیاف رنگرزی شده دارای برداشت رنگی و خواص ثباتی خوبی بوده و قابل جایگزینی با آلوم می‌باشند [۳۰]. ونکارا و همکارانش در تحقیق دیگری از عصاره میوه پیروس پاشیا به عنوان دندانه طبیعی حاوی فلز مس در رنگرزی الیاف ابریشم استفاده نمودند. استخراج دندانه به روش حلالی انجام شد و توسط جذب اتمی مشخص شد که مقدار ۱۰/۶۶ میلی‌گرم در ۱۰۰ گرم از نمونه وجود دارد. نتایج نشان داد که الیاف رنگرزی شده دارای قدرت رنگی و خواص ثباتی عالی بوده و این دندانه زیستی می‌تواند جایگزین دندانه فلزی سولفات مس شود [۳۱]. حسین‌نژاد و همکارانش از عصاره کدوحلوایی به عنوان یک دندانه طبیعی غنی از مس برای رنگرزی الیاف پشم با استفاده از مواد رنگزای روناس و اسپرک استفاده کردند و نتایج مشابه نتایج وانکار به دست آوردند [۳۲].

۶- چشم‌اندازهای پیش‌رو

درحال حاضر علاقه و روند رو به رشدی در رابطه با مواد رنگزای طبیعی و روش‌های رنگرزی طبیعی به وجود آمده است. برخی از کارخانه‌ها در حال تولید، فروش و استفاده از عصاره‌های طبیعی رنگی هستند. با این حال دشوار است که بگوییم رنگرزی طبیعی، روند اصلی در صنعت نساجی است. از طرف دیگر، مواد رنگزای طبیعی ارزش افزوده بالایی داشته و در حوزه نساجی، دارای بازار ویژه‌ای است. محققان، مهندسان، طراحان پارچه، شاغلین در حوزه چاپ، صنایع نساجی و غیره از کاربران اصلی حوزه جذاب و جالب مواد رنگزای طبیعی هستند.

[1] Rubia cordifolia
[2] Tamin

مقاله

شکل ۴- الیاف پشم رنگرزی شده با روناس و دندانه اقاقیا [۲۳].

محدودیت استفاده از مواد رنگزای طبیعی در حوزه رنگرزی، برداشت رنگی پایین آن‌ها به صورت تنها و اثرات نامطلوب استفاده از دندانه‌های فلزی است. با این وجود، حجم زیادی از تحقیقات علمی با داده‌های کاربردی و مطلوب مربوط به استفاده از دندانه‌های فلزی مختلف، منتشر شده است. در این راستا لازم است، دندانه‌های طبیعی جدید با بازده و عملکرد مناسب، معرفی و مورد بررسی قرار گیرند. علاوه بر این، لازم است از طریق تحقیقات، چشم‌اندازهای اقتصادی و مشخصات فنی (شرایط فرآیند و مصرف) مواد رنگزای طبیعی در رنگرزی در مقابل مواد رنگزای مصنوعی، به وضوح نشان داده شود. به بیان دیگر، از دیدگاه تاثیرات زیست محیطی و رویکرد پایدار، مواد رنگزای طبیعی ممکن است به طور فزاینده در فرآیندهای رنگرزی استفاده شوند. افزایش تقاضا برای طرح‌های منحصر به فرد بر روی پارچه و منسوجات با ارزش افزوده بالا، سبب توسعه مواد رنگزای طبیعی می‌شود. به موازات این، جایگزینی دندانه‌های فلزی با نمونه‌های طبیعی و پایدار مانند دندانه‌های زیستی، ضایعات و دندانه‌های با کم‌ترین مخاطرات زیست‌محیطی باعث ارتقا بیشتر مواد رنگزای طبیعی می‌گردد. دندانه‌های فلزی در روش‌های جدید رنگرزی مانند پلاسما، فراصوت، ماکروویو، تحت پرتو فرابنفش و غیره نیز استفاده می‌شوند اما در این فرآیندها با کاهش غلظت دندانه‌های فلزی، عملکرد و ویژگی‌های ثباتی مواد رنگزا تغییری نمی‌کند. تجدیدنظر در قوانین مرسوم دندانه‌ها، دندانه دادن و رنگرزی، برای ایجاد یک روند موفق و پایدار اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین، می‌توان پیش‌بینی کرد که کاربرد فناوری‌های جدید و بوم‌شناختی مانند ماکروویو، فراصوت، پلاسما و آنزیمی، ممکن است منجر به جایگزینی، کاهش و یا از بین بردن دندانه‌های فلزی غیردوست‌دار محیط‌زیست شود. در مجموع، انتظار می‌رود تلاش‌های مستمر در مورد دندانه‌های زیستی و مواد رنگزای جدید استخراج شده به عنوان گزینه‌های ارزان قیمت و دوست‌دار محیط‌زیست پیگیری شود. البته گسترش تحقیقات و روش‌های سیستمی برای تبدیل مطالعات آزمایشگاهی به فرآیندهای نیمه‌صنعتی و صنعتی ضروری است. علاوه بر این عملیات تکمیلی مانند ضدبو، ضدمیکروب، دفع‌کننده حشرات و غیره، می‌تواند از کاربردهای جانبی این ترکیبات زیستی نیز باشد [۳۳، ۳۴].

۷- نتیجه‌گیری

یکی از چالش‌های مهم صنایع نساجی حذف مواد و ترکیبات سمی و سرطان‌زا است. یکی از مراحلی که ممکن است به دلیل حضور مواد رنگزا به ویژه برخی مواد رنگزای آزو خطرناک باشد، رنگرزی است. برای حل این مشکل، استفاده از مواد رنگزای طبیعی پیشنهاد شده است که برای رنگرزی بسیاری از الیاف، به ویژه الیاف طبیعی مانند پشم، پنبه و ابریشم بسیار مناسب هستند. اما مواد رنگزای طبیعی میزان جذب و خواص ثباتی مناسبی ندارند. برای حل این محدودیت از دندانه‌ها استفاده می‌شود. دندانه‌های مورد استفاده در رنگرزی به دو دسته فلزی و طبیعی طبقه‌بندی می‌شوند که از طریق ایجاد برهم‌کنش مناسب بین لیف و ماده رنگزا سبب برداشت رنگی بالا می‌گردند. کاربرد دندانه‌های طبیعی به دلیل در دسترس بودن، قیمت پایین و دوست‌دار محیط‌زیست بودن، برای کاهش تولید پساب سمی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. دندانه‌های طبیعی از منابع گیاهی، حیوانی و روغن‌ها تهیه می‌شوند. یک طبقه مهم از دندانه‌های طبیعی، گیاهان تانن‌دار هستند که سبب بهبود ویژگی‌های رنگی و ثباتی الیاف رنگرزی شده می‌گردند. منابع دندانه‌های تانن‌دار عبارتند از: پوست گردو، پوست انار، سماق، هلیله، سنجد، اقاقیا، پسته وحشی و غیره. این دندانه‌ها در پژوهش‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج استفاده از آن‌ها با دندانه‌های فلزی مقایسه شده است. یک رویکرد جدید، استفاده از دندانه‌های طبیعی با محتوای فلزی است که دلیل وجود یون فلزی در عصاره، عملکردی شبیه دندانه‌های فلزی داشته و قابل جایگزینی با آن‌ها هستند. این حوزه امروزه در حال بررسی و توسعه است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نمایند.

۸- مراجع

1. S. Adeel, K. Naseer, S. Javed, S. Mahmmod, R. C. Tang, N. Amin, S. Naz, "Microwave-assisted improvement in dyeing behavior of chemical and bio-mordanted silk fabric using safflower (Carthamus tinctorius L) extract", J. Nat. Fiber. 17, 55-65, **2020.**

۲. م. حیدری، م. قراگوزلو، م. قهاری، "نانوساختارهای چارچوب آلی-فلزی مغناطیسی به عنوان نانوجاذب برای حذف مواد رنگزای آلی از پساب‌های صنعتی"، نشریه مطالعات در دنیای رنگ، ۱۰، ۲۷-۱۱، **۱۳۹۹**.

3. S. Saxena, A.S.M. Raja, "Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues. In: Muthu, S.S. (Ed.), Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing Eco-Friendly Raw Materials", Technol. Pro. Meth. Springer Pub., pp. 37–80, **2014**.
4. G. Book, "International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology Gold Book", Version 2.3.3, 965, 65, **2014**.
5. O.E. İşmal, "Patterns from nature: contact printing", J. Text. Assoc. 77, 81–91, **2016**.
6. N.A. Abdul Rahman, R. Tajuddin, S.M. Tumin, "Optimization of natural dyeing using ultrasonic method and biomordant", Int. J. Chem. Eng. Appl. 4, 161–164, **2013**.
7. S. Adeel, S. Rafi, M. Salman, M. Azeem, I. Naeem, M. Zuber, "Resurgence of natural dyes: ideas and technologies for textile dyeing", Handbook of Textile Coloration and Finishing. Studium Press LLC, Houston, USA, pp. 1–28, **2018**.
8. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, R. Jafari, H. Imani, N. Razani, "Cleaner colorant extraction and environmentally wool dyeing using oak as eco-friendly mordant", Environ. Sci. Poll. Res. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11041-2, **2020**.
9. K.D. Agulei, J.I. Mwasiagi, J.T. Githaiga, A. Nzilac, "Use of plants as dyes: a case study of the use of pre-mordanting method to dye cotton fabric with extracts from Allium burdickii", Afr. J. Rural Dev. 2, 313–318, **2017**.
10. T. Bechtold, A. Turcanu, E. Ganglberger, S. Geissler, "Natural dyes in modern textile dye houses-how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future?" J. Clean. Prod. 11, 499–509, **2003**.
11. S. Saxena, A.S.M. Raja, Natural dyes: sources, chemistry,"application and sustainability issues. In: Muthu, S.S. (Ed.), Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing Eco-Friendly Raw Material", Technologies, and Processing Methods. Springer, pp. 37–80, **2014**.
12. O.E. İşmal,""Greener natural dyeing pathway using a by-product of olive oil; prina and biomordants", *Fibers Polym.*, 18, 773–785, **2017**.
13. N.F. Ali, R.S.R. El-Mohamedt, "Eco-friendly and protective natural dye from red prickly pear (Opuntia Lasiacantha Pfeiffer) plant", *J. Saudi Chem. Soc.*, 15, 257-261, **2011**.
14. L.J. Rather, S. Islam, M. Shabbir, M.N Bukhari, M. Shahid, M.A. Khan, F. Mohammad, "Ecological dyeing of Woolen yarn with Adhatoda vasica natural dye in the presence of biomordants as an alternative copartner to metal mordants", *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 3041-3049, **2016**.
15. N. Punrattanasin, M. Nakpathom, B. Somboon, N. Narumol, N. Rungruangkitkrai, R. Mongkholrattanasit, "Silk fabric dyeing with natural dye from mangrove bark (Rhizophora apiculata Blume) extract", *Ind. Crop. Prod.*, 42, 122-129, **2013**.

۱۶. الف. حاجی، "رنگرزی پارچه پشمی با ماده رنگزای طبیعی اسپنددانه: بررسی عوامل موثر بر قدرت رنگی به کمک روش رویه پاسخ"، نشریه علوم و فناوری رنگ، ۱۴۰-۱۳۱، **۱۳۹۸**.

17. L.V. Haule, L. Nambela, Q. Mgani "A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants", *J. Clean Prod.*, 246, 119036, **2020**.
18. Y. Ding, "A Comparison of Mordant and Natural Dyes in Dyeing Cotton Fabrics", Thesis Submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science Textile Chemistry Raleigh. Carolina, North.
19. M. Shahid, "Recent advancements in natural dye applications: a review", *J. Clean. Prod.*, 53, 310-331, **2013**.
20. S. Adeel, K. Naseer, S. javed, S. Mahmmod, R. C. Tang, N. Amin, S. Naz, "Microwave-assisted improvement in dyeing behavior of chemical and bio-mordanted silk fabric using safflower (Carthamus tinctorius L) extract", *J. Nat. Fiber.*, 17, **2020**,doi.org/10.1080/15440478.2018.1465877.
21. K. Gong, L. Jameel Rather, Q. Zhou, W. Wang, Q. Li, "Natural dyeing of merino wool fibers with Cinnamomum camphora leaves extract with mordants of biological origin: a greener approach of textile coloration", *J. Text. Inst.*, 111, 1038-1046, **2020**.
22. Ö. E. Ismal, L. Yıldırım, E. Özdogan, "Use of almond shell extracts plus biomordants as effective textile dye", *J. Clean. Proud.*, 70, 61-67, **2014**.
23. M. Yusuf, F. Mohammad, M. Shabbir, M. Ali Khan, "Eco-dyeing of wool with Rubia cordifolia root extract: Assessment of the effect of Acacia catechu as biomordant on color and fastness properties", *Text. Cloth. Sustain.*, 2, 1-10, **2016**.
24. G. A. Figueroa, G. M. L. Ruiz-Aguilar, G. Cuevas-Rodriguez, G. Gonzalez-Sanchez, "Cotton fabric dyeing with cochineal extract: influence of mordant concentration", 127, 39-46, **2010**.
25. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, S. Belbasi, S. H. Seied Saadati, M. R. Saeb, "The use of sumac as a natural mordant in green production of Iranian carpet", *Fiber. Poly.*, 19, 1908-1912, **2018**.
26. N. Ashrafi, K. Gharanjig, M. Hosseinnezhad, M. Khajeh Mehrizi, H. Imani, N. Razani, "Dyeing properties and color fabrics using natural dye and mordant", *Prog. Color Colorant Coat.*, 11, 79-83, **2018.**
27. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, R. Jafari, H. Imani, "Green dyeing of woolen yarns with weld and madder natural dyes in the presences of biomordant", *Prog. Color Colorant Coat.*, 14, 35-45, **2021**.

۲۸. ه. بهمن، ک. قرنجیگ، ش. روحانی، الف. تحویلی، م. حسین‌نژاد، ه. ایمانی، ع. محمودی نهاوندی، "بهینه‌سازی استخراج مواد رنگزای روناس به روش سطح پاسخ و بررسی خواص رنگرزی"، نشریه علوم و فناوری رنگ،۱۴، ۹۶-۸۳، **۱۳۹۹**.

29. A. B. Cunningham, I. M. Maduarta, J. Howe, W. Ingram, S. Jansen, "Hanging by a thread: natural metallic mordant processes in traditional Indonesian", *Economic Botany*, 65, 241-259, **2011**.
30. P.S. Vankar, R. Shanker, D. Mahanta, S.C. Tiwari, "Ecofriendly sonicator dyeing of cotton with Rubia cordifolia Linn. using biomordants", *Dyes Pigm.*, 76, 207-212, **2008**.
31. P.S. Vankar, R. Shanker, "Eco-friendly pretreatment of silk fabric for dyeing with Delonix regia extract", *Color. Technol.*, 125, 155-160, **2009**.
32. M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, N. Razani, R. Jafari, M. R. Saeb, "Green miles in dyeing technology: metal-rich Pumpkin

extracts in aid of natural dyes", *J. Text. Institute*, under review.

33. S. Bhuyan, N. Gogoi, B.B. Kalita, "Natural dyes and its antimicrobial effect", *Int. J. Eng. Trends Technol.* 42, 102–105, **2016**.

34. H. Jain, M. Vasantha, "Eco friendly dyeing with natural dye-areca nut; enhancing colour fastness with natural mordants (myrobalan, lodhra and pomegranate) and increasing the antibacterial activity", *Arch. Appl. Sci. Res.*, 8, 1-7, **2016**.