



Investigating the effect of various extraction solvents on the colorimetric and fastness properties of silk fabrics dyed with spent coffee grounds as the natural colorant

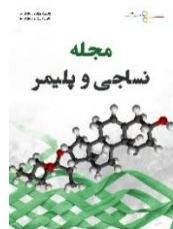
Majid Tehrani^{1*}, Fatemeh Shahmoradi Ghaheh², Mona Rahimi¹

¹ Department of Art, Shahrekord University, Shahrekord, Iran, 5681188617

² Faculty of Environmental Science, Urmia University of Technology, Urmia, Iran, 5756151818.

Article Information	Abstract
<p>Article history:</p> <p>Received: 2023-09-20 Accepted: 2024-01-08</p>	<p>Today's, natural colorants have attracted those working in the dyeing industry due to their biodegradability and less damage to the environment. Meanwhile, one of the very important issues in the use of natural colorants is the extraction of the colorant from its natural source. In this study, the colorants present in the spent coffee grounds were extracted using aqueous solvents of 1% citric acid, 20% ethanol, 1% sodium hydroxide and pure distilled water. Then the effect of the type of solvent used on the dyeing and fastness properties of the dyed silk fabric was investigated. Pre-, meta- and post-mordanting methods were used for dyeing, and copper sulfate was used to serve as the mordant. Evaluation of color strength and colorimetric parameters of the samples was performed using a reflective spectrophotometer; also, wash and light fastness were assessed based on standard methods. The results indicated that the highest color strength was obtained in the meta-mordanting method by applying sodium hydroxide extraction solvent, while the lowest one was achieved in the pre-mordanting method by using the citric acid extraction solvent. Also, the use of pre-mordanting method and ethanol extraction solvent, and post-mordanting method and distilled water and ethanol extraction solvents led to the best washing and light fastness properties.</p>
<p>Keywords:</p> <p>Spent coffee ground, Extraction solvent, colorimetric parameters, Color strength, Color fastness.</p>	

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail address: mtehrani@sku.ac.ir



بررسی تأثیر حلال‌های مختلف استخراج بر پارامترهای رنگی و ثباتی پارچه ابریشم رنگ شده با رنگزای طبیعی پسماند قهوه

مجید طهرانی^{۱*}، فاطمه شاه مرادی قهه^۲، منا رحیمی^۱

۱- دانشکده هنر، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران ۵۶۸۱۱۸۸۶۱۷

۲- دانشکده محیط زیست، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران ۵۷۵۶۱۵۱۸۱۸

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۸	امروزه رنگزاهای طبیعی به دلیل زیست تخریب‌پذیری و آسیب کمتر به محیط زیست، مورد توجه صنعتگران برای رنگرزی الیاف قرار گرفته‌اند. یکی از مسائلی که در استفاده از رنگزاهای طبیعی اهمیت زیادی دارد استخراج ماده رنگزا از منبع طبیعی آن است. در این تحقیق رنگزاهای موجود در پسماند قهوه با استفاده از حلال‌های آبی اسید سیتریک ۱٪، اتانول ۲۰٪، هیدروکسید سدیم ۱٪ و آب مقطر خالص استخراج شدند. آنگاه تأثیر نوع حلال استفاده شده بر پارامترهای رنگی و ثباتی پارچه ابریشمی رنگ شده مورد بررسی قرار گرفت. برای رنگرزی از روش‌های پیش‌دندان، همزمان و پس‌دندان و برای دندان از سولفات مس استفاده شد. ارزیابی قدرت رنگ و پارامترهای رنگی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف نورسنج بازتابی و ثابت رنگ در برابر شستشو و نور مطابق با روشهای استاندارد انجام شد. نتایج نشان می‌دهد بیشترین مقدار قدرت رنگی در روش همزمان و محیط استخراج هیدروکسید سدیم و کمترین مقدار قدرت رنگی در روش پیش‌دندان و محیط استخراج اسید سیتریک ایجاد شده است. همچنین استفاده از روش پیش‌دندان و محیط استخراج اتانول و استفاده از روش پس‌دندان و محیط‌های استخراج آب مقطر و اتانول بهترین ثبات شستشویی و نوری را ایجاد نموده است.
واژه‌های کلیدی: پسماند قهوه، حلال استخراج، پارامترهای رنگی، قدرت رنگی، ثابت رنگ.	

۱ مقدمه

از لحاظ حجم، قهوه دومین کالای بزرگ معامله شده پس از نفت در جهان است. مصرف جهانی قهوه بین اکتبر ۲۰۱۹ تا سپتامبر ۲۰۲۰ تقریباً ۱۰/۲ میلیون تن بود که در حدود ۴۰ درصد این مقدار به صورت پسماند باقی می‌ماند [۴، ۲]. دفع پسماندهای قهوه در محل دفن زباله به دلیل نیاز به اکسیژن بالا در تجزیه و انتشار بالقوه مواد شیمیایی از جمله پلی‌فنل و گاز متان، آلودگی زیست محیطی ایجاد می‌کند [۵]. بنابراین، تلاش‌هایی برای استفاده از پسماند پودر قهوه در فرآیندهایی مانند رنگرزی مواد نساجی انجام شده است.

گیاه قهوه، گیاه بومی یمن و آفریقا است. این گیاه در مناطق نیمه‌گرمسیری و گرمسیری قاره آمریکا و جنوب شرقی آسیا همچنین به نسبت کمتر در برخی از نواحی جنوب آسیا مانند هند کشت می‌شود. چندین گونه از درختچه قهوه وجود دارد که دانه‌ها یا همان میوه قهوه از آن‌ها استخراج می‌شود. از لحاظ تجاری قهوه عربیکا یا قهوه عربی نسبت به سایر گونه‌ها بیشتر کاشت می‌شود [۶]. مطالعات قبلی نشان داد که پسماند قهوه حاوی مقادیر زیادی

رنگزاهای طبیعی از زمان‌های قدیم به عنوان رنگ‌کننده چرم، مواد غذایی، چوب و همچنین الیاف طبیعی مورد استفاده قرار می‌گرفتند. در سالهای اخیر، به دلیل مشکلاتی که رنگ‌های مصنوعی در زمینه محیط زیست و بهداشت به وجود آورده‌اند، علاقه مجدد بین المللی به رنگزاهای طبیعی به ویژه در رنگرزی و چاپ الیاف طبیعی افزایش یافته است. رنگزاهای طبیعی به دلیل ارزان بودن، سازگار بودن با محیط زیست، سمی نبودن و خواص ضد باکتری و ضد سرطان نسبت به رنگ‌های مصنوعی مزیت اقتصادی دارند [۲، ۱].

یکی از منابع رنگزاهای طبیعی گیاهان و به‌ویژه پسماندهای گیاهی هستند. برخی از محققان امکان استفاده از پسماندهای گیاهی را برای رنگرزی و چاپ منسوجات بررسی نموده‌اند. نتایج مطالعات انجام شده نشان داد، استفاده از پسماندهای گیاهی به عنوان رنگزا، علاوه بر امکان غلبه بر آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از رنگ‌های مصنوعی، از نظر پایدار بودن منابع و از نظر اقتصادی مزیت‌هایی دارد [۳، ۲].

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mtehrani@sku.ac.ir

رنگزا از پسماند قهوه بر ویژگی‌های رنگی الیاف رنگریزی شده بررسی نشده است.

یکی از مسائلی که در استفاده از رنگزاهای طبیعی اهمیت زیادی دارد استخراج رنگزا از منبع اصلی آن است. روش استخراج و نوع حلال مورد استفاده در فرآیند استخراج بر روی نوع و مقدار رنگزاهای استخراج شده موثر است [۲۷-۲۸]. بررسی تحقیقات پیشین نشان می‌دهد علی‌رغم ویژگی‌های بالقوه پسماند قهوه در صنعت رنگریزی الیاف نساجی و وجود فلاونوئید، آنتوسیانین و ملانوئیدین در پسماند قهوه [۸-۱۱]، تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند استخراج رنگزا از این ماده و به صورت ویژه تاثیر نوع حلال مورد استفاده در مرحله استخراج رنگزا بررسی نشده است. در این تحقیق رنگزاهای موجود در پسماند قهوه با استفاده از حلال‌های آبی اتانول ۲۰٪، هیدروکسید سدیم ۱٪، اسید سیتریک ۱٪ و آب مقطر خالص استخراج شد. آنگاه تاثیر نوع حلال استفاده شده در مرحله استخراج بر پارامترهای سه‌گانه رنگی (CIE Lab)، قدرت رنگی (KS) و ثبات شستشویی و نوری پارچه ابریشم رنگ شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲ تجربیات

۱-۲ مواد شیمیایی استفاده شده

در این تحقیق از سولفات مس به عنوان دندانه، اسید استیک به عنوان اسید در مرحله دندانه‌دادن و رنگریزی و هیدروکسید سدیم، اسید سیتریک و اتانول به عنوان حلال در مرحله استخراج رنگزا استفاده شد. دلیل استفاده از نمک فلزی مس به عنوان دندانه، قدرت رنگی و ویژگی‌های ثباتی مناسبی است که این دندانه در تحقیقات انجام شده قبلی در رنگریزی الیاف ابریشم با رنگزای پسماند قهوه ایجاد نموده است [۱۴].

۲-۲ آماده‌سازی رنگزا

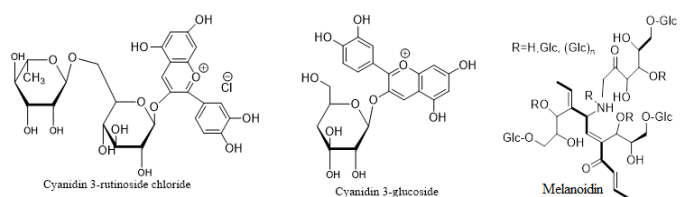
پسماند قهوه عربی مورد نیاز از باقیمانده قهوه استفاده شده در یک قهوه‌خانه محلی تهیه شد. برای آماده‌سازی، ابتدا پسماندهای قهوه جمع‌آوری شده با آب مقطر شستشو داده شد، سپس به مدت دو روز در دمای محیط و در شرایط تاریک کاملاً خشک شد. پسماندهای قهوه خشک شده توسط یک آسیاب صنعتی به پودر ریز تبدیل شد [۵].

۳-۲ استخراج رنگزا

استخراج رنگزا در حلال‌های اتانول/آب مقطر، هیدروکسید سدیم/آب مقطر، اسید سیتریک/آب مقطر و آب مقطر خالص انجام شد. حلال اتانول/آب مقطر با نسبت ۲۰ درصد اتانول و ۸۰ درصد آب مقطر آماده شد. همچنین محلول‌های هیدروکسید سدیم/آب مقطر و اسید سیتریک/آب مقطر به ترتیب با غلظت ۱ گرم هیدروکسید سدیم خالص در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱ گرم اسید سیتریک خالص در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر آماده شدند. پس از آماده‌سازی حلال‌ها، مقدار ۴۰ گرم پودر رنگزا در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال به مدت دو روز در جای تاریک نگهداری شد. سپس محلول فوق در یک ارلن مایر متصل

از ترکیبات کاربردی، از جمله ترکیبات فنلی، ترپن‌ها، کافئین، تانیک و کافنیک اسید است [۶، ۷].

تعدادی از محققان، ساختار شیمیایی پسماند قهوه را مورد بررسی قرار داده‌اند. یکی از اجزای موجود در پسماند قهوه برای رنگریزی منسوجات، ملانوئیدین است که تقریباً ۱۶ درصد از ضایعات قهوه را تشکیل می‌دهد [۸]. ملانوئیدین‌ها ترکیب‌های قهوه‌ای رنگ هستند که از واکنش غیر آنزیمی میلارد ایجاد می‌شوند. هر چند برخی محققان ساختار شیمیایی را برای ملانوئیدین ارایه نموده‌اند اما ساختار شیمیایی دقیق آن هنوز مشخص نشده است [۸، ۹]. برخی محققان دریافتند در پوست بیرونی دانه‌های قهوه مقادیر زیادی از فلاونوئیدها و آنتوسیانین‌ها وجود دارد. سیانیدین ۳-روتینوزید و سیانیدین ۳-گلوکوزید به عنوان آنتوسیانین‌های اصلی موجود در قهوه گزارش شده‌اند [۱۰، ۱۱]. در شکل ۱ ساختار شیمیایی ملانوئیدین و آنتوسیانین‌های موجود در قهوه آورده شده است.



شکل ۱ ساختار شیمیایی ملانوئیدین و آنتوسیانین‌های موجود در قهوه [۹، ۱۱]

با توجه به وجود فلاونوئید، آنتوسیانین و ملانوئیدین در ساختار شیمیایی پسماند قهوه برخی محققان پارامترهای رنگی و ثباتی این رنگزا را بر روی الیاف طبیعی مورد بررسی قرار داده‌اند. هوانگ [۱۲]، لی [۱۳]، نام [۱۴]، مونخولر اتاناسیت [۱۵]، تلی [۱۶]، کوچ [۱۷] و بوتیهونکام [۱۸]، خواص رنگزایی پسماند قهوه را با استفاده از دندانه‌های فلزی بر روی الیاف پنبه یا کتان بررسی نموده‌اند. هوانگ [۱۲]، لی [۱۳]، کوچ [۱۹]، لی [۲۰]، باغ [۲۱] و هونگ [۲۲]، پارامترهای رنگی و ثباتی نمونه‌های پشم رنگ شده با پسماند قهوه را در حضور دندانه‌های فلزی و طبیعی مورد مطالعه قرار داده‌اند. هوانگ [۱۲]، لی [۱۳]، نام [۱۴]، تلی [۱۶]، لوتیفر [۲۳]، جانانی [۲۴] و طهرانی [۲۵] خواص رنگزایی پسماند قهوه را با استفاده از دندانه‌های فلزی و طبیعی بر روی الیاف ابریشم بررسی نموده‌اند. تحقیقات محدودی نیز در مورد خاصیت رنگزایی پسماند قهوه بر روی الیاف ساخت بشر انجام شده است. در این زمینه، نام [۱۴]، نازان [۱۵] و طالبیان [۲۶] پارامترهای رنگی و ثباتی رنگزای پسماند قهوه را بر روی الیاف ویسکوزیون، پلی‌استر، پلی‌پروپیلن و نایلون مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج تحقیقاتی‌های اشاره شده نشان می‌دهد، استفاده از نمک‌های فلزی و مواد طبیعی به عنوان دندانه در فرآیند رنگریزی الیاف مختلف به ویژه الیاف طبیعی، علاوه بر بهبود ثبات شستشویی و نوری نمونه‌های رنگ شده، می‌تواند قدرت رنگی این نمونه‌ها را برای ایجاد گستره‌ای از فام‌های قهوه‌ای افزایش دهد. همچنین بررسی این تحقیقات نشان می‌دهد استخراج رنگزا از پسماند قهوه در یک حلال و در اکثر موارد در محیط آب خالص انجام شده است و تاثیر نوع حلال استفاده شده در محیط استخراج

meter مدل Hi-D421235 و استاندارد ISO 105-C06 بررسی شد. در این روش پارچه رنگ‌شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب شسته شد. آنگاه تغییر رنگ پارچه مطابق با مقیاس خاکستری و بر اساس استاندارد ISO105-A02 و ثبات نوری نمونه‌های رنگ شده با استفاده از استاندارد ISO105-B02 و مقیاس آبی در دستگاه سنجش ثبات نوری ساخت شرکت ریس‌سنج ایران تعیین شد. دستگاه استفاده شده مجهز به لامپ زنون ۱۰۰۰ وات است و قابلیت چرخش نمونه دور لامپ و دور خودش و قابلیت هوشمند کنترل دما و رطوبت را دارد.

۳ نتایج و بحث

۱-۳ تصویر فام نمونه‌های رنگ‌گری شده

تصویر فام نمونه‌های ابریشم رنگ‌گری شده با استفاده از رنگ‌رای استخراج شده در محیط‌های مختلف از پسماند قهوه در شکل ۲ آورده شده است. تصویرها نشان می‌دهند استفاده از حلال‌های مختلف در مرحله استخراج رنگ‌زا و تغییر روش رنگ‌گری می‌تواند فام‌های مختلف از قهوه‌ای، قهوه‌ای مایل به قرمز و قهوه‌ای مایل به آبی ایجاد کند. یکی از اجزای اصلی تشکیل‌دهنده ساختار پسماند قهوه، ملانوئیدین است. این ترکیب حدود ۱۶ درصد از ساختار پسماند قهوه را پوشش می‌دهد [۸]. ملانوئیدین‌ها، ماکرومولکول‌های قهوه‌ای، محلول در آب و حاوی نیتروژن هستند که عامل ایجاد رنگ قهوه‌ای در پسماند قهوه هستند [۲۹، ۸]. تانن نیز یکی از اجزای موجود در پسماند قهوه است. تانن می‌تواند بی‌رنگ تا زرد و قهوه‌ای روشن باشد. اگر تانن در معرض نور خورشید قرار گیرد هیدرولیز و رنگ آن قهوه‌ای تیره می‌شود و اگر با یون‌های فلزی واکنش دهد، رنگ سیاه مایل به آبی ایجاد می‌کند [۲۳]. یکی دیگر از اجزای تشکیل‌دهنده ساختار پسماند قهوه، آنتوسیانین‌ها هستند. ماهیت یونی آنتوسیانین‌ها، تغییر ساختارهای مولکولی را با توجه به مقادیر pH غالب امکان‌پذیر می‌کند و باعث ایجاد فام‌های مختلف در مقادیر مختلف pH می‌شود [۳۰]. در رنگ‌گری الیاف ابریشم با استفاده از رنگ‌رای استخراج شده در محیط‌های مختلف از پسماند قهوه، هر چند فرآیند رنگ‌گری برای همه نمونه‌ها در محیط اسیدی انجام شده است اما استفاده از حلال‌های مختلف و تغییر pH محیط استخراج رنگ‌زا باعث تغییر مقدار استخراج آنتوسیانین، تغییر pH محیط رنگ‌گری و تغییر فام ایجاد شده در نمونه‌ها شده است [۳۰]. تصویر فام نمونه‌های رنگ‌گری شده در شکل ۲ نشان می‌دهد، در همه نمونه‌ها به دلیل وجود ملانوئیدین و تانن، فام غالب قهوه‌ای است اما عملکرد آنتوسیانین استخراج شده و تغییر pH محیط رنگ‌گری باعث متمایل شدن رنگ قهوه‌ای برخی نمونه‌ها به سمت قرمز یا آبی شده است.

۲-۳ پارامترهای رنگی

نتایج پارامترهای رنگی نمونه‌های ابریشمی رنگ شده با رنگ‌رای استخراج شده در محیط‌های مختلف از پسماند قهوه در جدول ۱ و شکل ۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد، تغییر حلال استفاده شده در مرحله استخراج رنگ‌زا و تغییر pH این محیط بر مقدار روشنایی (*L)، مقدار قرمزی (*a)، مقدار زردی (*b) و مقدار خلوص (*C) نمونه‌های رنگ شده موثر بوده است.

به‌کندانسور در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه عمل شد، در نهایت محلول به دست آمده از فیلتر واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد تا محلول رنگ‌رای تصفیه شده به دست آید. نوع حلال، غلظت حلال‌ها و روش استخراج رنگ‌زا با توجه به مقالات منتشر شده قبلی انتخاب شده‌اند [۲۸، ۱۴].

۲-۴ آماده سازی پارچه برای رنگ‌گری

برای رنگ‌گری از پارچه تار-پودی ابریشمی با وزن ۲۲۰ گرم در متر مربع و بافت تافته استفاده شد. برای حذف ناخالصی‌ها و روغن‌های ریسندگی از پارچه، کالای ابریشمی در محلول دو گرم در لیتر شوینده نان‌آیونیک در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۳۰ دقیقه شسته شد. پس از آن پارچه‌های ابریشمی با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای محیط خشک شد [۲۳].

۲-۵ دندان‌دادن و رنگ‌گری

دندان‌دادن و رنگ‌گری با سه روش پیش‌دندان، همزمان و پس‌دندان انجام شد. برای دندان‌دادن، ابتدا پارچه ابریشمی در محلول دندان سولفات مس با غلظت ۵ درصد و اسید استیک با غلظت ۴ درصد نسبت به وزن پارچه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد، آنگاه دما در مدت ۳۰ دقیقه تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به مدت ۴۵ دقیقه در این دما عملیات دندان‌دادن ادامه یافت. رنگ‌گری به روش رمق‌کشی با استفاده از محلول‌های استخراج شده از پسماند قهوه با غلظت ۲۰ درصد و اسید استیک با غلظت ۴ درصد وزنی پارچه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد شروع شد، آنگاه دما طی ۳۰ دقیقه تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و عملیات رنگ‌گری به مدت ۴۵ دقیقه در این دما ادامه یافت. دندان‌دادن و رنگ‌گری نمونه‌های ابریشمی با توجه به مقالات منتشر شده قبلی انجام شده‌اند [۲۳، ۲۲]. در همه حمام‌ها نسبت حجم حمام به وزن کالا ۵۰:۱ انتخاب شد. پس از رنگ‌گری، نمونه‌ها به طور کامل با آب مقطر در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه شسته و در دمای محیط خشک شدند [۲۲].

۲-۶ اندازه‌گیری پارامترهای رنگی

تفاوت میان عمق رنگی نمونه‌ها با اندازه‌گیری طیف بازتابی آنها در ناحیه مرئی و سپس محاسبه مقدار محرکه‌های سه‌گانه و قدرت رنگی مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری طیف بازتابی نمونه‌ها از دستگاه طیف نورسنج بازتابی تکس فلش در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر که از هندسه D/۰ بهره می‌برد، استفاده و مقدار قدرت رنگی (KS) نمونه‌ها با استفاده از رابطه شماره ۱ محاسبه شد.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

در این رابطه KS نسبت ضریب جذب به انتشار منسوج رنگ شده و R مقدار بازتاب آن در طول موج کمینه بازتاب است.

۲-۷ اندازه‌گیری ثبات شستشویی و نوری

ثبات رنگ در برابر شستشو و نور بر اساس استانداردهای ایزو تعیین و ثبات شستشویی نمونه‌های رنگ شده بر اساس روش تغییر رنگ تعیین شد. در آزمون ثبات شستشویی، پارچه رنگ شده با استفاده از دستگاه Launder-O-



شکل ۲ تصویر فام نمونه‌های ابریشم رنگرزی شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های متفاوت

نتایج جدول ۱ و شکل ۳ نشان می‌دهد تغییر محیط استخراج رنگزا و روش رنگرزی بر مقدار پارامترهای a^* و b^* موثر بوده است، اما تغییری در ناحیه a^*-b^* نداشته است. فام همه نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های آب مقطر، اسید سیتریک، اتانول و هیدروکسید سدیم در ناحیه قرمز-زرد قرار دارد. در روش‌های پیش‌دندانه و همزمان نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم بیشترین مقدار قرمزی و زرد بودن را دارد. در روش پس‌دندانه، نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول به مقدار قابل توجه، قرمزی و زردی بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. مقدار قرمزی این نمونه $1/2$ تا $3/2$ و مقدار زردی آن $1/4$ تا $1/7$ برابر سایر نمونه‌ها است. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد در روش پیش‌دندانه، نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک، در روش همزمان، نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط آب مقطر و اتانول و در روش پس‌دندانه، نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط آب مقطر کمترین مقدار قرمزی و زردی را دارند.

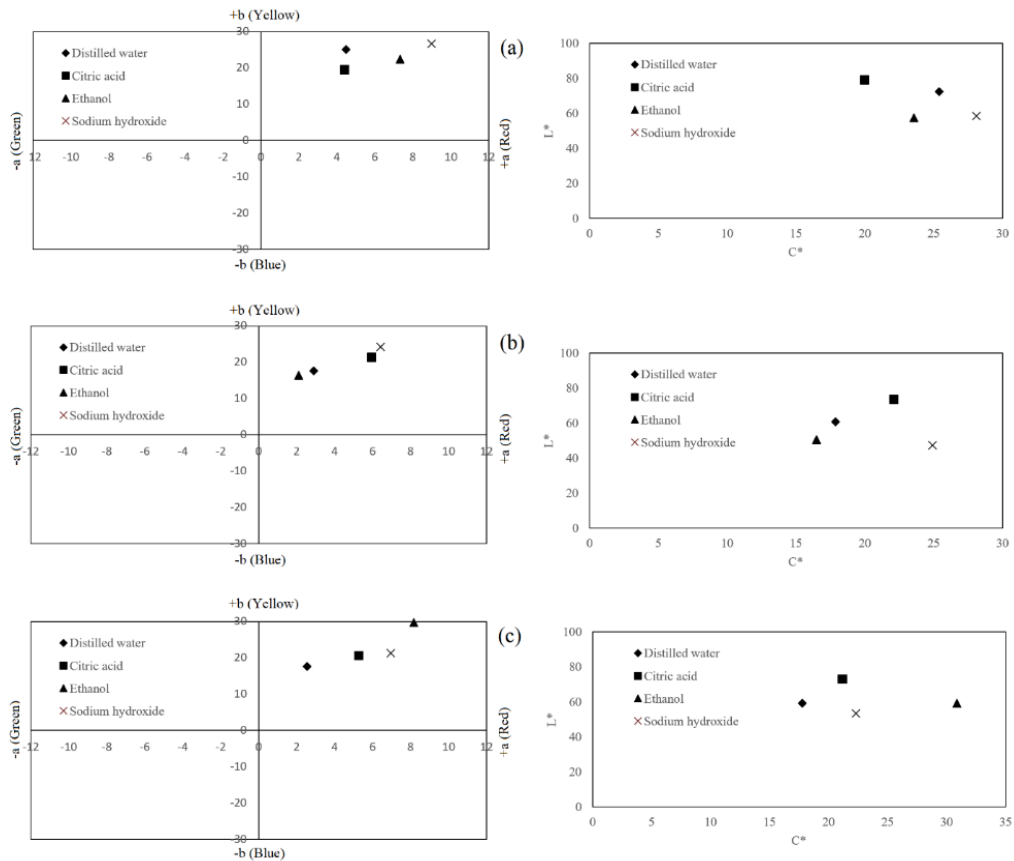
بررسی مقدار a^* و b^* در همه محیط‌های استخراج رنگزا و در همه روش‌ها نشان می‌دهد بیشترین مقدار قرمزی با استفاده از روش پیش‌دندانه در محیط استخراج هیدروکسید سدیم و بیشترین مقدار زردی در روش پس‌دندانه در محیط استخراج اتانول ایجاد شده است. همچنین کمترین مقدار قرمزی در روش همزمان در محیط استخراج اتانول و آب مقطر و کمترین مقدار زردی در روش پس‌دندانه در محیط استخراج آب مقطر به وجود آمده است.

نتایج جدول ۱ و شکل ۳ نشان می‌دهد در همه روش‌های رنگرزی، نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک بیشترین مقدار روشنایی را دارد. مقدار روشنایی این نمونه در روش پیش‌دندانه ۸ تا ۲۷ درصد، در روش همزمان ۱۷ تا ۳۵ درصد و در روش پس‌دندانه ۱۸ تا ۲۶ درصد بیشتر از سایر نمونه‌ها است. این نتیجه ممکن است به دلیل خاصیت سفیدکنندگی اسید سیتریک و یا استخراج کمتر رنگزا در حمام حاوی اسید سیتریک باشد [۲۴]. در روش‌های پیش‌دندانه و همزمان نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول و هیدروکسید سدیم و در روش پس‌دندانه نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم کمترین مقدار روشنایی را دارا هستند. این نتیجه می‌تواند به دلیل استخراج بیشتر رنگزا در حمام حاوی هیدروکسید سدیم و اتانول باشد. شاخص روشنایی (L^*) با مقدار رنگزای استخراج شده در محلول همبستگی معکوس دارد [۳۰].

نتایج خلوص رنگ در جدول ۱ و شکل ۳ نشان می‌دهد در روش‌های پیش‌دندانه و همزمان نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم بیشترین مقدار خلوص را دارد. مقدار خلوص این نمونه در روش پیش‌دندانه ۹ تا ۲۸ درصد و در روش همزمان ۱۱ تا ۳۳ درصد بیشتر از سایر نمونه‌ها است. در روش پس‌دندانه مقدار خلوص نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول به مقدار قابل ملاحظه‌ای (۲۷ تا ۴۲ درصد) بیشتر از سایر نمونه‌ها است.

جدول ۱ پارامترهای رنگی پارچه‌های ابریشم رنگ شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های متفاوت

Sodium hydroxide	Ethanol	Citric acid	Distilled water		
58.14	57.32	78.85	72.34	L*	Pre-mordanting
9.01	7.33	4.42	4.49	a*	
26.62	22.39	19.48	25.00	b*	
28.11	23.56	19.98	25.40	C*	
71.31	71.87	77.23	79.83	h*	
47.20	50.56	73.28	60.69	L*	Meta-mordanting
6.43	2.11	5.95	2.90	a*	
24.10	16.35	21.31	17.65	b*	
24.94	16.48	22.12	17.88	C*	
75.06	82.66	74.40	80.65	h*	
53.31	59.23	72.68	59.11	L*	Post-mordanting
6.98	8.17	5.27	2.56	a*	
21.21	29.75	20.51	17.58	b*	
22.33	30.85	21.17	17.76	C*	
71.79	74.64	75.59	81.71	h*	



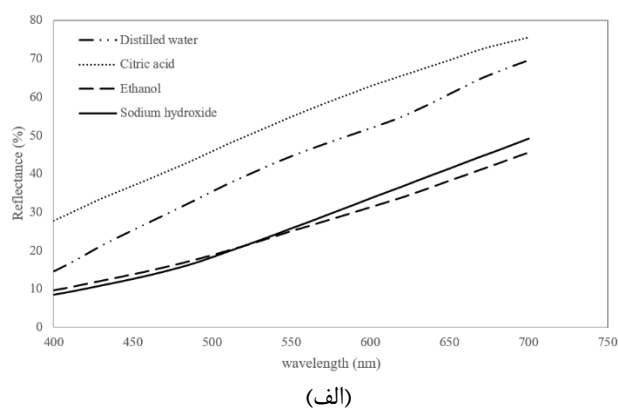
شکل ۳ نمودار a^*b^* و $L^*C^*h^*$ نمونه‌های ابریشم رنگ شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های متفاوت. (a) روش پیش‌دندان، (b) روش همزمان، (c) روش پس-دندان

قدرت رنگی (KS) نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های مختلف و با روش‌های پیش‌دندان، همزمان و پس‌دندان در طول موج حداکثر جذب (۴۰۰ نانومتر) در شکل ۵ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد در روش‌های پیش‌دندان و همزمان، نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم بالاترین قدرت رنگی را دارد. در این روش‌ها پس از نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم، نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول بالاترین قدرت رنگی را دارد. قدرت رنگی این نمونه در روش پیش‌دندان، ۱۴ درصد و در روش همزمان، ۴۵ درصد کمتر از نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم است. در روش همزمان قدرت رنگی نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های مختلف حلال، اختلاف بسیار زیادی با یکدیگر دارند. در این روش قدرت رنگی نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم، ۱/۸ تا ۶/۵ برابر قدرت رنگی سایر نمونه‌ها است. در روش پس‌دندان نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول بیشترین قدرت رنگی را دارد. در این روش قدرت رنگی نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول، ۳۲ درصد بیشتر از نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم است. در همه روش‌ها، کمترین مقدار قدرت رنگی را به ترتیب نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک و آب مقطر دارا هستند. قدرت رنگی نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک، ۳۷ تا ۵۰ درصد نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط آب مقطر است.

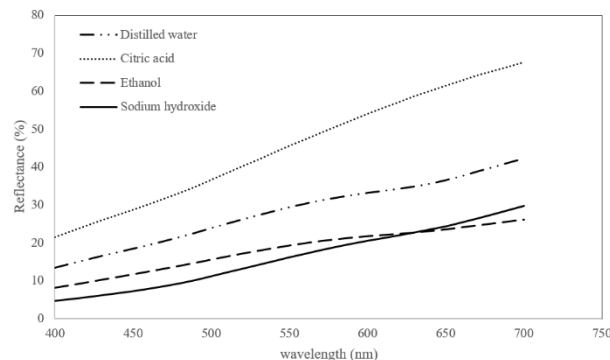
بررسی مقدار قدرت رنگی در همه محیط‌های استخراج رنگزا و در همه روش‌ها نشان می‌دهد بیشترین مقدار قدرت رنگی در روش همزمان و با استفاده از رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم و کمترین مقدار قدرت رنگی در روش پیش‌دندان و با استفاده از رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک ایجاد شده است.

مقدار رنگزای استخراج شده از منابع طبیعی به مقدار قطبیت حلال استفاده شده و pH محیط استخراج رنگزا وابسته است. با افزایش قطبیت حلال استفاده شده و در نتیجه افزایش ضریب تقسیم (ضریب جدایش)، در برخی منابع طبیعی مقدار رنگزای آزاد شده در مرحله استخراج افزایش می‌یابد [۳۱-۳۳، ۲۷]. در حلال‌های دو بخشی از شاخص تقسیم برای سنجش انحلال‌پذیری ترکیبات شیمیایی در دو فاز متفاوت استفاده می‌شود. همچنین تحقیق‌های انجام شده نشان می‌دهد افزایش pH محیط استخراج، باعث افزایش مقدار ملانویدین و آنتوسیانین استخراج شده می‌گردد [۳۰]. در بین حلال‌های استفاده شده در این تحقیق، حلال حاوی هیدروکسید سدیم و اتانول بالاترین میزان قطبیت و pH محیط استخراج، بالاترین مقدار رنگزای استخراج شده و بالاترین قدرت رنگی را داشته‌اند. لازم به ذکر است قدرت رنگی کمتر نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول نسبت به نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید

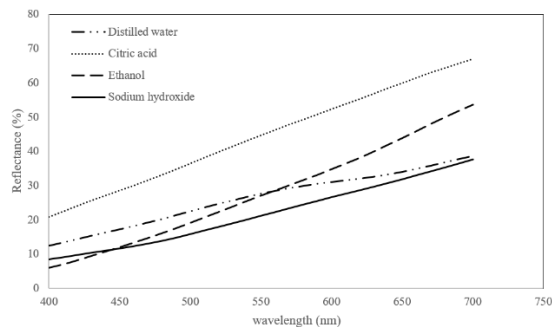
درصد بازتاب نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های مختلف و با روش‌های پیش‌دندان، همزمان و پس‌دندان در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر در شکل ۴ آورده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود در هر سه روش رنگرزی، درصد بازتاب تمام نمونه‌ها در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر روند افزایشی دارد. در همه نمونه‌ها، بالاترین درصد بازتاب (کمترین مقدار جذب) در طول موج ۷۰۰ نانومتر و کمترین درصد بازتاب (بیشترین مقدار جذب) در طول موج ۴۰۰ نانومتر به دست آمده است. مقایسه نمونه‌ها نشان می‌دهد، در همه روش‌ها و در همه طول موج‌ها نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک بالاترین درصد بازتاب را داشته است. همچنین در روش‌های پیش‌دندان و همزمان، در همه طول موج‌ها، نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های هیدروکسید سدیم و اتانول کمترین درصد بازتاب (بیشترین مقدار جذب) را دارا بوده‌اند.



(الف)



(ب)



(ج)

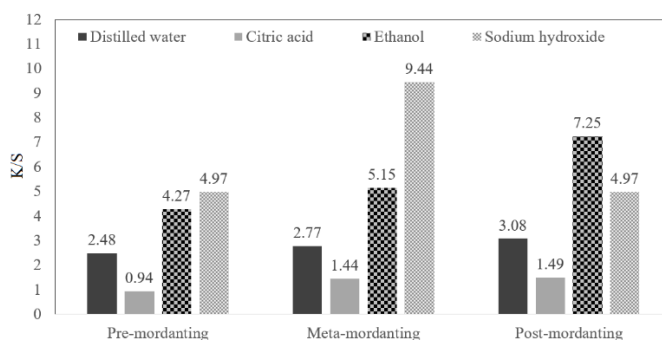
شکل ۴ درصد بازتاب نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های مختلف، (الف) روش پیش‌دندان، (ب) روش همزمان و (ج) روش پس‌دندان.

سدیم (به ویژه در روش همزمان) می‌تواند به دلیل واکنش اتانول موجود در عصاره رنگزای استخراج شده و اسید استیک استفاده شده در مرحله رنگریزی باشد. با واکنش اتانول و اسید استیک، اتیل استات ایجاد می‌شود. اتیل استات قطبیت کمتری نسبت به آب یونیزه شده و اتانول دارد و این مساله باعث کاهش pH حمام رنگریزی و کاهش مقدار جذب رنگزا و دندانان خواهد شد [۳۴]. همچنین هر چند افزودن اسید سیتریک به محیط استخراج تا حدودی می‌تواند به تثبیت رنگ‌های آنتوسیانین به شکل کاتیون فلاویلوم رنگی کمک کند [۳۲]، اما پایین بودن pH محیط استخراج باعث کاهش مقدار رنگزای استخراج شده و کاهش قدرت رنگی نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در این محیط شده است [۳۰].

میلانوئیدین (یا آنتوسیانین)-دندانان و آمینو در لیاف ابریشم به دلیل خاصیت مهار رادیکال‌های آزاد، پایداری رنگزا را در برابر عوامل محیطی افزایش می‌دهد [۳۶]. در شکل ۶ نمای شماتیک از تشکیل پیوند بین رنگزا (میلانوئیدین یا آنتوسیانین)، دندانان مس و لیگاندهای لیاف ابریشم نشان داده شده است. ساختار میلانوئیدین آورده شده در این شکل، بر اساس ساختار پیشنهادی کامر و همکارانش است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گروه‌های هیدروکسیل (-OH) و کربونیل (C=O) در ساختار میلانوئیدین یا آنتوسیانین با یون مثبت دندانان مس برهم‌کنش یونی ایجاد می‌کنند. همچنین یون‌های مثبت موجود در دندانان مس باعث اتصال آنها با گروه‌های عاملی از جمله گروه‌های آمینو (-NH₂) و کربوکسیل (COOH) در لیاف ابریشم شده‌اند. این اتصالات رنگ-پذیری لیاف ابریشم را بهبود می‌بخشد و درجه ثبات رنگ را افزایش می‌دهد.

ثبات رنگ در برابر نور، یکی از مشکل‌های اصلی استفاده از رنگزاهای طبیعی برای رنگریزی لیاف است. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد، ثبات رنگ در برابر نور در لیاف پروتئینی که با پسماند قهوه رنگریزی شده‌اند در مقایسه با لیاف دیگر که با سایر رنگزاهای رنگریزی شده‌اند، بسیار بهتر است [۱۷]. این نتیجه می‌تواند ناشی از ترکیبات فنلی (اسید گالیک و اسید کلروژنیک) موجود در پسماند قهوه باشد. این ترکیبات می‌توانند اشعه UV را به مقدار قابل توجهی جذب کنند [۳۷، ۱۳].

شکل ۵ قدرت رنگی نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های مختلف

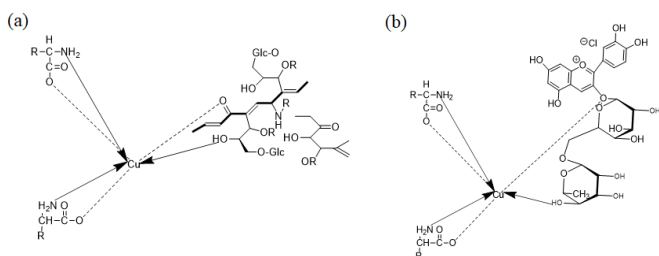


شکل ۵ قدرت رنگی نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های مختلف

۳-۳ ثبات رنگ

ثبات شستشویی و نوری نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های مختلف و با روش‌های پیش‌دندانان، همزمان و پس‌دندانان در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد، همه نمونه‌های رنگشده با روش‌های مختلف، به جز نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک و هیدروکسید سدیم در روش همزمان ثبات شستشویی عالی و بسیار خوب (بالاتر از ۴) دارند. همچنین همه نمونه‌های رنگ شده با روش‌های مختلف، به جز نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم در روش‌های پیش‌دندانان و همزمان ثبات نوری خوب و بالاتر (بالاتر از ۵) دارا هستند.

پایداری رنگزاهای طبیعی به ساختار شیمیایی اجزای رنگزای طبیعی و استحکام کمپلکس ایجاد شده توسط دندانان در طی فرآیند رنگریزی بستگی دارد. به طور کلی، ترکیب‌های حاوی دو گروه عاملی یا بیشتر از -O-NR₂، -C=O، -PO₃H₂، -SH، -OCH₃، -COOH، -OH، -S-، C=O و C-OH در یک پیکرندی ساختاری مناسب می‌توانند به راحتی به یون‌های فلزی متصل شوند. از طرفی، ترکیب‌های فنولی نیز قابلیت اتصال مشابهی را به فلزات دارند [۳۵]. از آنجا که میلانوئیدین دارای بار منفی است، می‌تواند در شرایط اسیدی، برهم‌کنش یونی با گروه‌های آمینو پروتونه در لیاف ابریشم ایجاد کند [۲۲، ۱۹، ۱۵]. همچنین کمپلکس تشکیل شده بین گروه‌های



شکل ۶ ساختار شیمیایی اتصال میلانوئیدین (a)، آنتوسیانین (b) با دندانان مس و لیاف ابریشم

بررسی ثبات شستشویی و نوری در همه محیط‌های استخراج رنگزا و در همه روش‌ها نشان می‌دهد، استفاده از روش پیش‌دندانان و رنگزای استخراج شده در محیط اتانول و استفاده از روش پس‌دندانان و رنگزای استخراج شده در محیط آب مقطر، اسید سیتریک و اتانول بهترین ثبات شستشویی (۵ در معیار خاکستری) را ایجاد نموده است. همچنین بهترین ثبات نوری (۶ در معیار آبی) با استفاده از روش پیش‌دندانان و رنگزای استخراج شده در محیط‌های اتانول و روش پس‌دندانان و رنگزای استخراج شده در محیط‌های آب مقطر و اتانول ایجاد شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم در روش همزمان ضعیف‌ترین ثبات شستشویی (۳ در معیار خاکستری) و نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم در روش‌های پیش‌دندانان و همزمان ضعیف‌ترین ثبات نوری (۴-۵ در معیار آبی) را دارند.

جدول ۲ ثبات شستشویی و نوری پارچه‌های ابریشم رنگ شده با رنگزای استخراج شده در حلال‌های مختلف

Sodium hydroxide	Ethanol	Citric acid	Distilled water		
4	5	4	4-5	Wash fastness	Pre-mordanting
4-5	6	5-6	5-6	Light fastness	
3	4	3-4	4	Wash fastness	Meta-mordanting
4-5	5	5-6	5	Light fastness	
4-5	5	5	5	Wash fastness	Post-mordanting
5-6	6	5-6	6	Light fastness	

۴- نتیجه‌گیری

19: An insight into herbalbased natural dyes, isolation and applications, Wiley, 2020

[3] M. Kamali Moghaddam, F. Shahmoradi Ghaheh, and M. Tehrani, "Evaluation of the effect of mordant types and dyeing methods on the color properties of viscose lycra fabric dyed with hibiscus sabdariffa calyces", *J. Text. Polym.*, vol. 10, no. 4, pp. 61-73, 2022.

[4] Technical Report, International Coffee Organization, World coffee consumption; 2020. Available: <http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>

[5] N. A. Kalebek, "Fastness and antibacterial properties of polypropylene surgical face masks dyed with coffee grounds", *J. Text. Instit.*, vol. 113, no. 7, pp. 1309-1315, 2022.

[6] M. Windholz, Merck Index, MERCK, 1983.

[7] J. H. Low, W. A. Rahman, and J. Jamaluddin, "The influence of extraction parameters on spent coffee grounds as a renewable tannin resource", *J. Clean. Prod.*, vol. 101, pp. 222-228, 2015.

[8] H. Y. Wang, H. Qian, and W. R. Yao, "Melanoidins produced by the maillard reaction: structure and biological activity", *Food Chem.*, vol. 128, pp. 573-584, 2011.

[9] B. Cammerer, V. Jaluschkov, and L. W. Kroh, "Carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton", *Int. Congr. Ser.*, vol. 1245, pp. 269-273, 2002.

[10] V. A. Bonilla-Hermosa, W. F. Duarte, and R. F. Schwan, "Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds", *Biores. Tech.*, vol. 166, pp. 142-150, 2014.

[11] P. S. Murthy, M. R. Manjunatha, G. Sulochannama, and M. M. Naidu, "Extraction, characterization and bioactivity of coffee anthocyanins", *Europ. J. Biolog. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 13-19, 2012.

[12] E. Hwang, Y. Lee, and H. Kim, "Dyeing, fastness, and deodorizing properties of cotton, silk, and wool fabrics dyed with gardenia, coffee sludge, cassia tora. L., and pomegranate extracts", *Fibers Polym.*, vol. 9, no. 3, pp. 334-340, 2008.

در این تحقیق تاثیر نوع حلال استفاده شده در مرحله استخراج رنگزا از پسماند قهوه بر پارامترهای رنگی و ثباتی پارچه ابریشمی رنگ شده با روش‌های مختلف دندانه‌دادن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد، استفاده از حلال‌های مختلف در مرحله استخراج رنگزا و روش‌های مختلف دندانه‌دادن پارامترهای موثری بر ویژگی‌های رنگی و ثباتی نمونه‌های ابریشم رنگ شده بوده‌اند. استفاده از حلال‌هایی که خواص قطبی بالاتری داشته‌اند باعث استخراج رنگزای بیشتر و قدرت رنگی بالاتر در نمونه‌های رنگ شده گردیده است. در بین حلال‌های استفاده شده، به ترتیب نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های هیدروکسید سدیم و اتانول بالاترین قدرت رنگی را ایجاد نموده‌اند، اما نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط هیدروکسید سدیم، ثبات شستشویی و نوری مناسبی نداشته‌اند. نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اتانول به ویژه در روش پس-دندانه، علاوه بر داشتن قدرت رنگی مناسب، ثبات شستشویی و نوری قابل قبولی نیز داشته‌اند. لذا با استفاده از حلال اتانول در مرحله استخراج رنگزا از پسماند قهوه، می‌توان فام‌های مختلف قهوه‌ای با ویژگی‌های رنگی و ثباتی مناسب بر روی الیاف ابریشم ایجاد کرد. لازم به ذکر است، هر چند نمونه‌های رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط‌های اسید سیتریک و آب، ثبات شستشویی و نوری قابل قبولی داشته‌اند اما قدرت رنگی این نمونه‌ها (به ویژه نمونه رنگ شده با رنگزای استخراج شده در محیط اسید سیتریک) بسیار کم بوده است.

مراجع

[1] M. R. Shahparvari, M. Safi, S. Safapour, and K. Gharanjig, "Compatibility of natural dyes on aluminum premordanted woolen yarns by determination of diffusion coefficient", *Fibers Polym.*, vol. 19, pp. 1663-1669, 2018.

[2] S. Adeel, M. Salman, A. F. Zahoor, M. Usama, N. Amin, Recycling from waste in fashion and textiles, Chapter

- [13] Y. H. Lee, "Dyeing, fastness and deodorizing properties of cotton, silk, and wool fabrics dyed with coffee sludge extract", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 1, pp. 251-257, 2007.
- [14] C. Nam and C. Xiang, "Natural dyeing applications of used coffee ground as a potential resources", *Int. J. Fashion. Des. Tech. Educ.*, vol. 12, no. 3, pp. 335-345, 2019.
- [15] R. Mongkholrattanasit, M. Nakpathom, and N. Vuthiganond, "Eco-dyeing with biocolorant from spent coffee ground on low molecular weight chitosan crosslinked cotton", *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 20, pp. 1-9, 2021.
- [16] M. D. Teli and R. Paul, "Novel natural dye from coffee seed coat", *Int. Dyer.*, vol. 191, no. 4, 29-32, 2006.
- [17] E. Koh and K. H. Hong, "Preparation and properties of cotton fabrics finished with spent coffee extract", *Cellulose*, vol. 24, pp. 5225-5232, 2017.
- [18] S. Butthongkum, T. Sritapunya, and R. Mongkholrattanasit, "Effect of cationization conditions on dyeing properties of hemp fabric with natural dye extracted from arabica coffee ground", *Appl. Mech. Mater.*, vol. 835, pp. 267-271, 2016.
- [19] E. Koh and K. H. Hong, "Preparation and properties of wool fabrics dyed with spent coffee ground extract", *Text. Res. J.*, vol. 89, no. 1, pp. 13-19, 2019.
- [20] K. O. Lee, H. J. Kim, H. J. Lee, and S. J. Hyeon, "Up-cycling natural dyeing using coffee sludge: Dyeability study of coffee pigment", *Fiber. Tech. Indus.*, vol. 21, no. 2, pp. 82-92, 2017.
- [21] J. Bae and K. H. Hong, "Optimized dyeing process for enhancing the functionalities of spent coffee dyed wool fabrics using a facile extraction process", *Polym.*, vol. 11, pp. 574, 2019.
- [22] K. H. Hong, "Effects of tannin mordanting on coloring and functionalities of wool fabrics dyed with spent coffee grounds", *Fash. Text.*, vol. 5, pp. 33-45, 2018.
- [23] Luftinor, N. Herlina, and A. S. Kurniati, "Coffee bean skin waste extraction for silk dyeing", *Mater. Sci. Eng.*, vol. 801, pp. 1-9, 2020.
- [24] L. Janani and D. Winifred, "Suitability of dyes from mulberry and coffee leaves on silk fabrics using eco-friendly mordants", *Inter. J. Sci. Res. Pub.*, vol. 3, no. 11, pp. 1-4, 2013.
- [25] M. Tehrani, F. Shahmoradi Ghaheh, Z. Tadi Beni, M. Rahimi, "Extracted dyes' stability as obtained from spent coffee grounds on silk fabrics using eco-friendly mordants", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, pp. 68625-68635, 2023.
- [26] A. Talebian, S. Nourbakhsh, and S. Hashemizad, "Coffee as a natural dye for nylon fabric dyeing", In: *The 3rd National Conference on Textile and Clothing Engineering*, Yazd, Iran, 2011.
- [27] M. A. M. Al-Alwani, N. A. Ludin, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, and K. Sopian, "Extraction, preparation and application of pigments from *Cordyline Fruticosa* and *Hylocereus polyrhizus* as sensitizers for dye-sensitized solar cells", *Spectro. Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectro.*, vol. 179, pp. 23-31, 2017.
- [28] D. B. Patil, K. N. Patil, P. V. Gaikwad, P. J. Patil, U. L. Shewale, and S. B. Bhamburdekar, "Extraction of natural dye from rose flower for dyeing cotton fabrics", *Int. J. Inovative. Res. Muultidisciplinary. Field.*, vol. 8, pp. 135-137, 2016.
- [29] B. Adamczyk, J. Simon, V. Kitunen, S. Adamczyk, and A. Smolander, "Tannins and their complex interaction with different organic nitrogen compounds and enzymes: Old paradigms versus recent advances", *Chem. Open.*, vol. 6, no. 5, pp. 610-614, 2017.
- [30] H. Wang, P. Li, and W. Zhou, "Dyeing of silk with anthocyanins dyes extract from *Liriope platyphylla* fruits", *J. Text.* vol. 3, pp. 1-9, 2014.
- [31] H. Farahmandazad, "Recovery and purification of anthocyanins from purple-blue potato, Chemical and Process Engineering", *PhD thesis*, Lappeenranta University of Technology, Finlandia, 2015.
- [32] S. Oancea, M. Perju, D. Coman, and H. Olosutean, "Optimization of conventional and ultrasound-assisted extraction of *Paeonia officinalis* anthocyanins, as natural alternative for a green technology of cotton dyeing", *Biotechnol. Lett.*, vol. 26, no. 2, pp. 2527-2534, 2021.
- [33] J. Wizi, L. Wang, X. Hou, Y. Tao, B. Ma, and Y. Yang, "Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents", *Ind. Crops. Prod.*, vol. 120, pp. 203-213, 2018.
- [34] S. Aldhi, M. Adlan, S. Nofrijon, and Y. A. Herman, "Investigating the effect of various extracting solvents on the potential use of red-apple skin (*Malus domestica*) as natural sensitizer for dye-sensitized solar cell", In: *Proceedings of the International Tropical Renewable Energy Conference*, 2017.
- [35] I. Gulcin and S. H. Alwasel, "Metal ions, metal chelators and metal chelating assay as antioxidant method", *Processes.*, vol. 10, no. 1, pp. 132, 2022.
- [36] F. R. Abdel-Ghaffar and I. A. El Elaimy, "In vitro antioxidant and scavenging activities of *Hibiscus rosa sinensis* crude extract", *J. Appl. Pharm. Sci.*, vol. 2, pp. 51-58, 2012.
- [37] I. R. Choi and M. S. Joen, "Dyeing properties and ultravioletcut ability of fabrics dyed with coffee bean extracts", *Res. J. Costume. Cult.*, vol. 17, pp. 575-582, 2009.