

## مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: تاثیر اصلاحات سطحی مختلف و دندانه زیستی کیتوسان بر رنگرزی نخ پشمی با رنگزای میکروبی فیکوسیاین

نویسندگان: محمد خواجه مهریزی، سید علی دریایی، زهرا شاهی

شماره مقاله: JCST-2402-1222

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲-۱۱-۲۸

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۳-۰۱-۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳-۰۲-۰۹

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

## Accepted Manuscript

Title: The impact of various surface modifications and chitosan bio-mordant on the dyeing of wool yarn with Phycocyanin microbial dye

Authors: M. Khajeh Mehrizi, S.A Daryaei, Z Shahi

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 17-02-2024

Revises date: 09-04-2024

Accepted date: 28-04-2024

Please cite this article as:

Khajeh Mehrizi M, Daryaei SA, Shahi Z. The impact of various surface modifications and chitosan bio-mordant on the dyeing of wool yarn with Phycocyanin microbial dye. J Color Sci Tech. (2024): JCST-2402-1222.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



تأثیر اصلاحات سطحی مختلف و دندانه زیستی کیتوسان بر رنگرزی نخ پشمی با رنگزای

## میکروبی فیکوسیانین

محمد خواجه مهریزی<sup>۱</sup>، سید علی دریایی<sup>۲</sup>، زهرا شاهی<sup>۳</sup>

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، ایران [mkhajeh@yazd.ac.ir](mailto:mkhajeh@yazd.ac.ir)

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، ایران [alidaryaei99@gmail.com](mailto:alidaryaei99@gmail.com)

۳- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، ایران [zahrashahi6284@yahoo.com](mailto:zahrashahi6284@yahoo.com)

### چکیده

امروزه با رشد آگاهی در زمینه محیط زیست و تأکید بیشتر بر فرآیندهای پاک، استفاده از رنگزاهای طبیعی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در این پژوهش رنگزای میکروبی فیکوسیانین به عنوان یک رنگزای طبیعی برای رنگرزی نخ های پشمی استفاده شد. به منظور بهبود خواص رنگی کالای پشمی، از اصلاحات سطحی پلاسمای تحت خلا، اشعه ماوراءبنفش و همچنین دندانه زیستی کیتوسان استفاده شد. برای بررسی اصلاحات انجام شده، ثبات های شستشویی، نوری، مالشی، قدرت رنگی و فعالیت ضد میکروبی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور بررسی گروه های عاملی و ریخت شناسی الیاف از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج نشان داد، بیشترین قدرت رنگی (۸٫۶۹) مربوط به نمونه اصلاح سطحی شده با ماوراءبنفش و دندانه داده شده با دی کرومات پتاسیم است. همچنین، همه نمونه های رنگرزی شده فعالیت ضد میکروبی عالی از خود نشان دادند.

**کلمات کلیدی:** نخ پشمی، رنگزای میکروبی فیکوسیانین، کیتوسان، پلاسمای تحت خلا، اشعه ماوراءبنفش، فعالیت ضد میکروبی

## The impact of various surface modifications and chitosan bio-mordant on the dyeing of wool yarn with Phycocyanin microbial dye

Mohammad Khajeh Mehrizi, Seyed Ali Daryaei, Zahra Shahi

### Abstract

Today, with the growing environmental consciousness and focus on eco-friendly processes, natural dyes are attracting considerable attention. This investigation employed Phycocyanin, a microbial dye, to naturally dye wool fibers. Methods such as plasma under vacuum, UV radiation surface modifications, and the use of chitosan bio-mordant were employed to enhance the color properties of wool products. The study assessed surface modifications, washing, light and rubbing fastness, color strength, and antimicrobial properties of the samples. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used to examine the functional groups and morphology of the fibers. Findings revealed that the sample treated with UV radiation and potassium dichromate mordant achieved the highest color strength (8.69). Additionally, all dyed samples exhibited notable antimicrobial effectiveness.

**Keywords:** Wool yarn, Phycocyanin microbial dye, Chitosan, Plasma under vacuum, UV radiation, Antimicrobial activity

الیاف پشم به دلیل خواصی مانند جذب آب بالا، رنگ‌پذیری خوب، کشسانی بالا، حجیم بودن، راحتی و مقاومت بالا در برابر آتش قرن‌ها مورد استفاده زیادی قرار گرفته‌اند (۱). رنگ‌زاهای مصنوعی از خلوص و تنوع بالاتری در مقایسه با رنگ‌زاهای طبیعی برخوردارند و فرآیند رنگ‌رزی با آنها ساده‌تر است، ولی از معایب آنها وابستگی به منابع نفتی تجدیدنپذیر، سمیت محیط زیستی و نگرانی‌های بهداشتی برای سلامتی انسانها می‌باشد. به منظور کاهش مشکلات زیست محیطی، جایگزین کردن رنگ‌زاهای طبیعی با رنگ‌زاهای مصنوعی ضروری است (۲،۳).

فیکوسیانین<sup>۱</sup> یک رنگدانه آبی رنگ است که توسط برخی سیانوباکتری‌ها تولید می‌شوند. رنگ آبی از اسم اسپیرولینا<sup>۲</sup> ( جلبک سبز آبی) شناخته شد که اغلب مکمل رژیم غذایی غنی از پروتئین شناخته شد و شامل سیانو باکتری‌های خشک شده است. این رنگدانه یک ضد اکسید کننده و ضد التهاب قدرتمند و طبیعی است که می‌تواند در درمان بیماری‌های عصبی از جمله پارکینسون موثر باشد (۴).

در صنعت نساجی فرآیندهای متعددی جهت اصلاح خواص الیاف قابل انجام است. در روش‌های مرسوم طی این فرآیندها حجم زیادی از مواد شیمیایی، آب و انرژی استفاده می‌شود که موجب افزایش هزینه عملیات و آلودگی زیست محیطی می‌شوند. پلاسمای سرد می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های معمول اصلاح سطح منسوجات باشد. این عملیات تکمیلی، بدون تغییر در خواص توده الیاف و پلیمر، خواص سطحی منسوج را بهبود می‌بخشد (۵-۶).

کیتوسان، زیست پلیمری کاتیونی است که از فرآیند استیل‌زدایی قلیایی کیتین به دست می‌آید. کیتین از پوسته سخت پوستان دریایی نظیر میگو و خرچنگ تهیه می‌شود. امروزه پوشش سطح الیاف با کیتوسان از روش‌های نوین برای بهبود خواص منسوجات می‌باشد. کیتوسان ماده‌ای ضد میکروب، غیرسمی و زیست سازگار است. به دلیل ویژگی‌های خاص این ماده، دانشمندان تلاش زیادی برای استفاده از آن بر روی منسوجات انجام داده‌اند (۷-۸).

از روش‌های دیگر اصلاح سطحی، استفاده از تابش امواج ماورابنفش است. قرار دادن کالای پشمی در معرض امواج ماورابنفش برای مدت کوتاه منجر به اکسید شدن سطحی الیاف موجود بر روی کالای مورد نظر شده و مقدار گروه‌های  $SO_3^-$  بر روی سطح الیاف افزایش می‌یابد. تابش ماوراءبنفش را میتوان به عنوان یک روش محدود به سطح مطرح کرد و می‌توان از آن بر روی کالای پشمی به عنوان حذف پرزهای سطحی و بهبود رنگ‌پذیری استفاده کرد.

محمد و همکاران تحقیقی بر روی اصلاح سطح پارچه پشمی با استفاده از نانوذرات کیتوسان قبل از رنگ‌رزی با رنگزای مستقیم انجام دادند. نتایج نشان داد که انجام اصلاح سطحی با استفاده از نانوذرات کیتوسان با غلظت‌های ۰.۱٪، ۰.۲٪ و ۰.۳٪ در رنگ‌رزی، باعث بهبود رمق‌کشی و ثبات شستشویی شده است. همچنین این رنگ‌زاهای مستقیم دارای فعالیت ضد باکتریایی بالایی درمقابل باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی هستند (۹).

<sup>۱</sup> Phycocyanin

<sup>۲</sup> spirulina

# مقاله پذیرفته شده

رانا و همکاران به بررسی اصلاح سطحی پارچه پشمی با استفاده از اشعه گاما و کیتوسان پرداختند. کالای اصلاح شده سطحی با رنگزای اسیدی Best Acid Red A2B رنگری شد. نتایج نشان داد، نمونه های اصلاح سطحی شده دارای قدرت رنگی بالا تری نسبت به نمونه خام می باشند. به عنوان مثال نمونه اصلاح سطحی شده با اشعه گاما با شدت 10kGy دارای قدرت رنگی ۱۵ است و نمونه اصلاح سطحی شده با استفاده از کیتوسان با غلظت ۰.۳٪ دارای قدرت رنگی ۱۴.۴ میباشد. در حالیکه قدرت رنگی نمونه خام دارای ۱۲.۸ است. همچنین نتایج نشان داد که غلظت کیتوسان و اشعه گاما تا حدی باعث بهینه شدن قدرت رنگی و میزان جذب رنگزا می شود و بیشتر از آن باعث کاهش قدرت رنگی و جذب رنگ می شود (۱۰).

در تحقیق دیگری توسط شین و همکاران به بررسی اصلاح سطحی کالای پشمی به وسیله اشعه ماوراء بنفش و سپس رنگری آن ها به وسیله رنگزای CI Acid Blue 7 در دمای مختلف پرداخته شد. نتایج نشان داده شده توسط FTIR نشان دهنده تغییرات شیمیایی ناشی از اصلاح سطحی با استفاده از اشعه ماوراء بنفش به عنوان اکسیداسیون سطحی سیستمین (پیوند های دی سولفیدی) بود. از طرفی افزایش دما باعث افزایش سرعت اولیه جذب رنگ شد (۱۱).

در پژوهشی توسط حاجی و همکاران اصلاح سطحی کیتوسان بر روی پارچه پشمی آماده سازی شده با پلاسمای اکسیژن به روش آغشته کردن انجام شد و با استفاده از مواد رنگزای قرمز دانه و گلرنگ و غوزه پنبه رنگری انجام شد. نتایج حاصله نشان داد که اصلاح الیاف پشم با کیتوسان تاثیر قابل ملاحظه ای بر جذب هر سه ماده رنگزای مذکور بر روی الیاف پشم دارد (۱۲-۱۴).

در تحقیقی توسط موسوی و همکارانش نشان داده شد که عملیات پلازما به مدت ۳ دقیقه و توان ۱۸۰ وات می تواند باعث بهبود جذب رنگ قرمز دانه در الیاف پشم بدون استفاده از دندان های معدنی شود (۱۵).

صادقی کیاخانی و همکارانش بررسی اصلاح سطحی نخ پشمی رنگری شده با قرمز دانه را با استفاده از اشعه فرابنفش را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که اشعه فرابنفش موجب افزایش گروه های  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  بر روی سطح نخ و در نتیجه افزایش میزان جذب رنگ نمونه ها می شود. از طرفی استفاده از روش فرابنفش می تواند یک فرایند رنگری بدون اسید و سازگار با محیط زیست و نسبتاً ارزان تری (دما و زمان کمتر رنگری) را برای کالای پشمی ایجاد کند (۱۶).

حاجی، در مطالعه ای از روش سطح پاسخ برای بهینه سازی رنگری پشم با برگ حنا و بومادران استفاده نمود. جهت افزایش میزان رنگپذیری کالای پشمی از پیش تکمیل پلازما استفاده شد. نتایج نشان داد که قدرت رنگی نمونه ها با افزایش قدرت پلازما (200 W)، دمای رنگری ( $100^{\circ}C$ ) و غلظت دندان آلوم (۱۰٪) افزایش یافت (۱۷).

در این پژوهش، ابتدا نخ پشمی با استفاده از روش های مختلف مانند پلاسمای تحت خلا، اشعه ماوراء بنفش و همچنین ماده کیتوسان بعنوان پیش دندان زیستی، اصلاح سطحی شد. سپس نمونه ها با دندان دی کرومات سدیم عمل شده و نهایتاً با رنگزای میکروبی فیکوسیانین، رنگری شدند. در این تحقیق، فام سبز در نخ های پشمی حاصل شد. در ادامه، خواص رنگی، ثباتهای رنگی در برابر نور و شستشو و خواص ضد میکروبی نمونه ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

در این تحقیق از نخ پشمی تهیه شده از شرکت پشم باف استفاده شد. سایر مواد مانند رنگزای میکروبی فیکوسیاینین تهیه شده در آزمایشگاه زیست شناسی دانشگاه یزد، اسید استیک برای تنظیم اسیدیته از شرکت قطران شیمی، صابون غیر یونی (Actawash اراک) برای شستشو، کیتوسان از شرکت سیگما-آلدریج و دی کرومات پتاسیم از شرکت قطران شیمی استفاده شد. همچنین از دستگاه پلاسمای تحت خلاء (plasma DEJ مدل BF60) شرکت بسافن آزما، دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی (X-rite SP 62) ساخت آمریکا برای اندازه گیری مولفه های و قدرت رنگی، لامپ ماوراءبنفش ۲۰W مدل Sylvania آلمان با طول موج ۳۶۸ نانومتر تعبیه شده در کابینت نور و دستگاه FTIR مدل (IRAffinity) شرکت Shimadzu ژاپن، استفاده گردید. ریخت شناسی ساختار الیاف پشم خام و الیاف اصلاح سطحی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Philips XL-30) مورد مطالعه قرار گرفت.

### ۲-۲- شستشوی صابونی

در این تحقیق، برای جدا کردن آلودگی های سطحی، نخ پشمی در محلول ۲ گرم برلیتر شوینده غیر یونی، در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه شسته شد. سپس پارچه شسته شده در دمای اتاق به طور کامل خشک شد.

### ۲-۳- عملیات پلازما

تعدادی از نمونه های نخ پشمی مطابق جدول ۱، تحت عملیات پلاسمای تحت خلا با میزان ۵۰٪ گاز اکسیژن و ۵۰٪ گاز آرگون قرار گرفتند.

جدول ۱: شرایط آماده سازی نمونه ها بوسیله پلازما.

Table 1: Preparation conditions of samples by plasma.

Sample code	Power (W)	Time (min)	Pressure (torr)
P5MD	۱۵۰	۵	۰,۰۴۴
P15MD	۱۵۰	۱۵	۰,۰۴۴

### ۲-۴- عملیات ماوراءبنفش

تعدادی نمونه های نخ پشمی به فاصله ۱۰ سانتیمتر از دو لامپ ماوراءبنفش به مدت ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در داخل جعبه تاریک قرار گرفتند.

### ۲-۵- آماده سازی کیتوسان

# مقاله پذیرفته شده

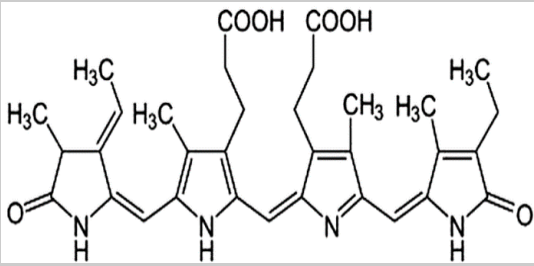
برای تهیه محلول کیتوسان، ابتدا کیتوسان به میزان ۱(O.W.F)٪ و اسید استیک ۱۰٪ به میزان ۱(O.W.F)٪ با اسیدیته ۴-۵ و L:R= ۱:۲۰ به مدت ۳۰ دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. سپس نخ پشمی را وارد محلول کرده و دوباره با استفاده از اولتراسونیک به مدت ۲ ساعت در داخل دستگاه قرار داده و به دمای ۵۰ درجه رسانده شد. سپس با استفاده از دستگاه فولارد با برداشت ۱۰۰٪ نخ را پد کرده و به مدت ۱ ساعت سپس با استفاده از آون در دمای ۶۰ درجه خشک شد.

## ۲-۶- رنگریزی

برای افزایش میزان جذب رنگزا با استفاده از پیش دندانه دی کرومات پتاسیم به میزان ۳ O.W.F٪ در محیط اسیدی (pH= ۳)، در حمامی با L:R= ۱:۲۰ به مدت ۲۰ دقیقه از دمای ۲۰°C به ۱۰۰°C رسانده و مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰°C عملیات دندانه دار کردن انجام شد. سپس عملیات رنگریزی بر روی نمونه ها انجام گردید. ساختار رنگزای میکروبی مورد استفاده در این تحقیق در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۲: ساختار شیمیایی و مشخصات رنگزای فیکوسیانین (۴).

Table 2: Chemical structure and characteristics of phycocyanin(۴).

Chemical structure	Maximum absorption wavelength (nm)	Molecular weight
	625	30000

رنگریزی نمونه ها در محیط اسیدی (PH= ۳) با کمک اسید استیک ۱۰٪، به میزان ۲٪ رنگزا و با L:R= ۱:۲۰ انجام شد. دمای محلول رنگریزی در مدت زمان ۲۰ دقیقه از دمای ۲۰°C به ۱۰۰°C رسانده شد و به مدت زمان ۶۰ دقیقه در دمای ۱۰۰°C رنگریزی انجام شد. شرایط مختلف نمونه ها در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: کد گذاری نمونه ها.

Table 3: The Code of samples.

Sample code	surface modification			Mordant (Potassium dichromate)	Dyeing
	Plasma (min)	UV (min)	Chitosan		
P5MD	5	-	-	✓	✓
P15MD	15	-	-	✓	✓
U30MD	-	30	-	✓	✓
U60MD	-	60	-	✓	✓
U120MD	-	120	-	✓	✓
CD	-	-	✓	-	✓
CMD	-	-	✓	✓	✓
MD	-	-	-	✓	✓
D	-	-	-	-	✓
R	-	-	-	-	-

P\*: پلازما ، U: ماوراءبنفش ، C: کیتوسان ، M: دندان ، D: رنگرزی ، R: نمونه خام

۲-۷- اندازه گیری قدرت رنگی

مقادیر قدرت رنگی نمونه ها  $\frac{K}{S}$  طبق رابطه کیوبلکا مانک<sup>۳</sup> اندازه گیری شد. در این رابطه  $k$  ضریب جذب،  $S$  ضریب انتشار و  $R$  حداقل انعکاس

در طول موج بیشینه جذب (۴۰۰ نانومتر) می باشد.

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

۲-۸- طیف سنجی FTIR

<sup>۳</sup> Kubelka-Munk

# مقاله پذیرفته شده

ساختار شیمیایی رنگزای مورد استفاده و تغییرات در گروه های شیمیایی نمونه ها با استفاده از دستگاه FTIR مورد بررسی قرار گرفت.

## ۹-۲- تعیین ثبات های رنگی

ثبات شستشویی و ثبات نوری نمونه های رنگزی شده به ترتیب براساس روش های استاندارد ISO 105 C03 2006 و ISO 105 B01 2006 ارزیابی گردید. برای انجام ثبات شستشویی، نمونه ها با استفاده از دترجنت ۵ g/l و کربنات سدیم ۲ g/l در دمای ۶۰ درجه و زمان ۳۰ دقیقه و L:R ۱:۵۰ تحت عملیات شستشو قرار گرفتند. همچنین ثبات نوری نمونه ها بعد از ۷۲ ساعت با استفاده از معیار آبی و منبع نوری D65 مورد ارزیابی قرار گرفت. برای اندازه گیری ثبات نمونه ها در برابر مالش از روش استاندارد ملی ایران ISIRI 204 استفاده شد. تعداد مالش ده بار (رفت و برگشت) بود. ثبات در برابر مالش در دو حالت خشک و تر انجام شد و در نهایت با استفاده از معیار خاکستری مورد ارزیابی قرار گرفتند.

## ۱۰-۲- آزمون ضد میکروبی

فعالیت ضد میکروبی نمونه ها با استفاده از روش استاندارد AATCC 100 1993 در مقابل دو باکتری گرم مثبت *S. aureus* و گرم منفی *E. coli* ارزیابی گردید. در ابتدا نمونه های مورد نظر جهت ضدعفونی شدن در اتوکلاو در دمای ۱۲۱ درجه به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس باکتری های مورد نظر در ۱۰ میلی لیتر نوترینت برات، رشد داده شده و سپس در انکوباتور قرار گرفتند. مرحله بعد، ۱ میلی لیتر از نوترینت برات انکوبه شده به یک پلیت حاوی نوترینت آگار استریل شده انتقال داده شد و مجدد داخل انکوباتور قرار گرفتند. مرحله بعد انتقال چند چرخه از محیط کشت باکتری به داخل لوله آزمایش محتوی ۹ میلی لیتر نرمال سالین و تنظیم غلظت لوله در جذب ۰.۳-۰.۲ در طول موج ۵۸۰ نانومتر با استفاده از طیف سنج انتقالی اسپکترومیک ۷۰۰ بود. سپس ۱ میلی لیتر از محلول با غلظت ۱۰۰۰ cfu/ml<sup>2</sup> بر روی نمونه ها انتقال داده شد و نمونه ها با پنس به ارلن های استریل شده ۲۵۰ میلی لیتر انتقال داده شد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور قرار گرفتند. در مرحله نهایی، ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر ضدعفونی شده به ارلن ها اضافه شد و به مدت ۱ دقیقه هم زده شد و ۱ میلی لیتر از این محلول به پلیت های حاوی ۲۵ میلی لیتر نوترینت آگار استریل شده انتقال داده شدند و نهایتاً به داخل انکوباتور به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۳۷ درجه انتقال داده شدند. شمارش باکتری های زنده توسط دستگاه COLONY COUNTER انجام شد. محاسبه درصد نرخ کاهش باکتری ها توسط رابطه زیر محاسبه شد (۱۸).

$$\text{Reduction rate (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (2)$$

A: تعداد کلونی باکتری روی نمونه عمل نشده

B: تعداد کلونی باکتری روی نمونه عمل شده

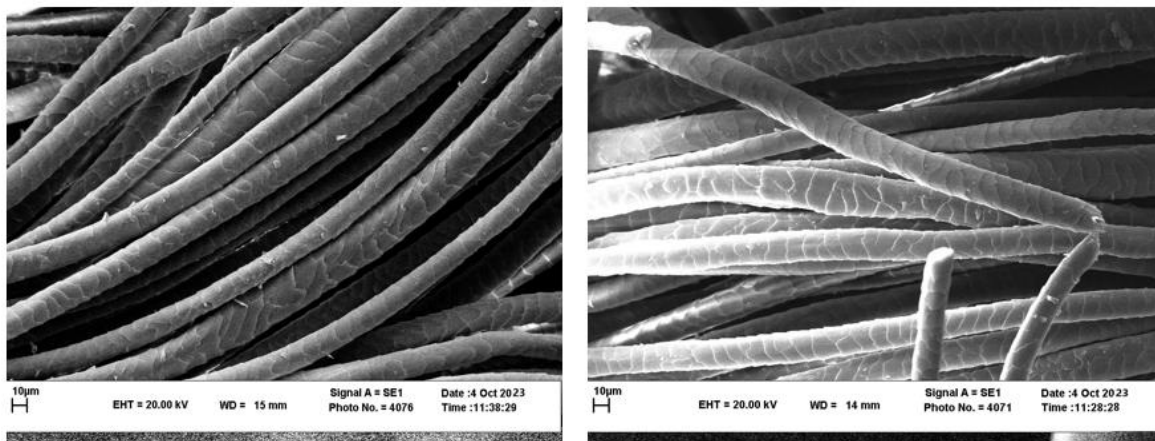
## ۳- نتایج و بحث



# مقاله پذیرفته شده

## ۳-۱- بررسی قدرت رنگی نمونه های رنگرزی شده

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف پشم خام و عمل آوری شده با پلاسما را نشان می دهد. عملیات پلاسما می تواند لایه آبگریز پشم را از بین برده و سطح الیاف را آبدوست کند. از طرفی با تخریب فلس های سطحی و افزایش زبری، موجب نفوذ بیشتر مولکول های رنگزا به داخل الیاف می شوند (۱۹).



(ب)

(الف)

شکل ۱: تصاویر SEM (الف) پشم خام (ب) پشم عمل شده با پلاسما

Figure 1: SEM images a) Raw wool b) Plasma treated wool

## ۳-۲- بررسی قدرت رنگی نمونه های رنگرزی شده

جدول ۴ مقادیر مؤلفه های رنگی و قدرت رنگی نمونه ها را نشان می دهد. از نتایج حاصله در جدول ۴ مشاهده می شود که بالاترین قدرت رنگی متعلق به نمونه U60MD و کمترین مقدار متعلق به نمونه CD می باشد. نتایج نشان می دهد که هنگام استفاده از دندانه کرومی، قدرت رنگی نمونه از ۱,۹۹ به ۷,۷ افزایش پیدا کرده است. حضور دندانه باعث ایجاد پیوند کووالانسی و داتیو با لیف شده و نتیجتاً جذب رنگ افزایش محسوسی یافته است. دندانه دادن الیاف پشم با نمک های فلزی مختلف، قدیمی ترین و ساده ترین روش برای بهبود جذب مواد رنگزای طبیعی به الیاف پشم به حساب می آید. این نمک ها در آب تولید یون های فلزی می کنند که بعد از جذب توسط الیاف، با اتم های اکسیژن و نیتروژن موجود در ساختار الیاف و ماده رنگزا تشکیل کمپلکس کنوردیناسیون می دهند که تشکیل این کمپلکس منجر به بهبود رمق کشی می شود (۶).

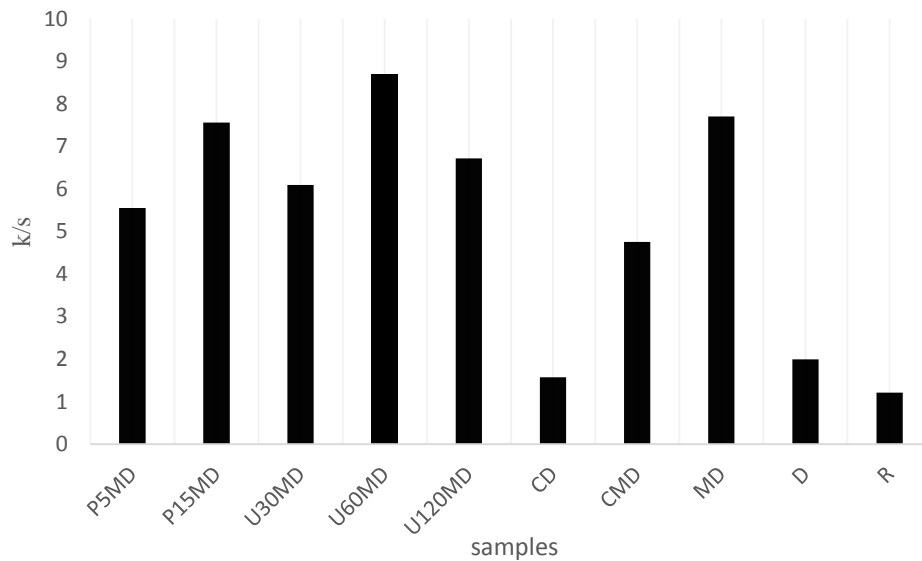
جدول ۴: مقادیر مولفه های رنگی، اختلاف رنگی و قدرت رنگی نمونه های رنگرزی شده.

Table 4: Color Values, color difference, and color strength of dyed samples.

Sample code	L*	a*	b*	R%	k/s	$\Delta E$
-------------	----	----	----	----	-----	------------

# مقاله پذیرفته شده

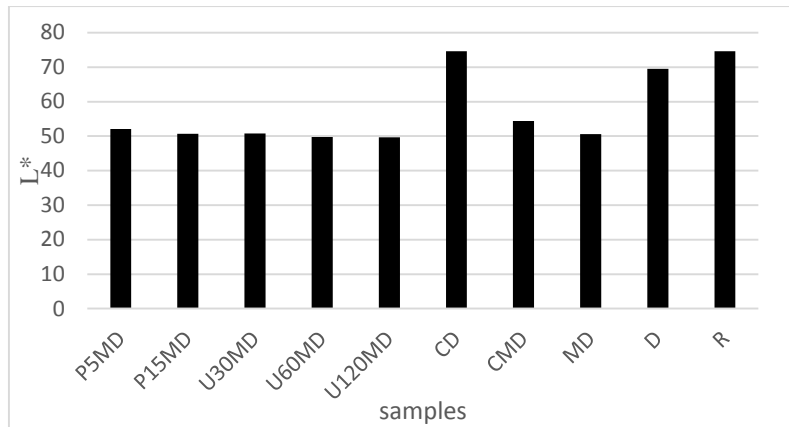
P5MD	52.06	-1.89	12.84	7.67	5.55	18.89
P15MD	50.69	-2.08	17.32	5.86	7.56	19.37
U30MD	50.75	-2.87	13.3	7.08	6.09	20.18
U60MD	49.75	-1.53	19.25	5.03	8.69	20.13
U120MD	49.62	-1.85	14.52	6.5	6.72	19.82
CD	74.57	1.99	20.31	20.2	1.57	5.36
CMD	54.4	-2.53	13.22	8.76	4.75	16.8
MD	50.55	-1.58	17.81	5.76	7.77	19.37
D	69.47	-2.48	18.73	17.18	1.99	0
R	74.64	0.36	14.29	23.89	1.21	0



شکل ۲: قدرت رنگی نمونه های اصلاح شده.

Figure 2: Color strength of modified samples.

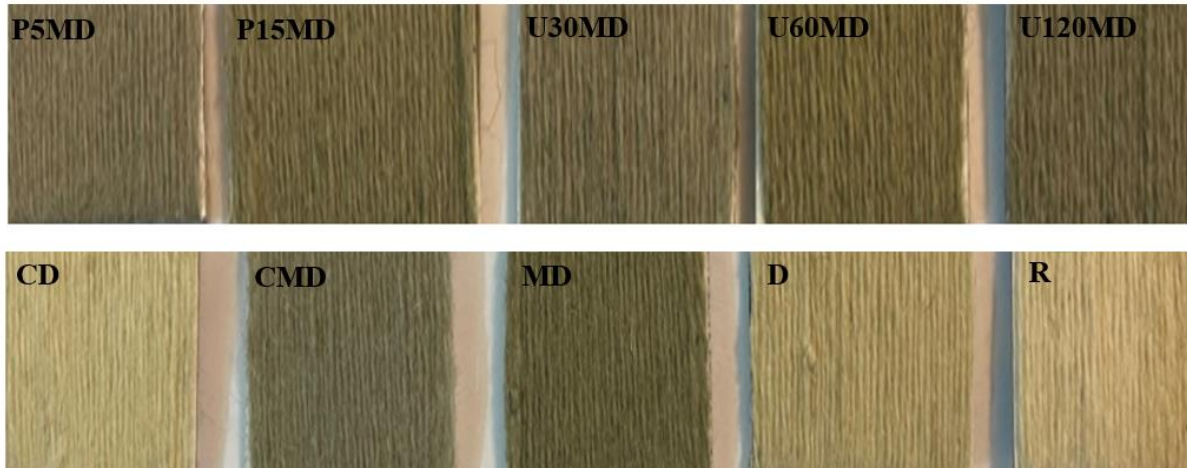
همچنین نتایج شکل 2 نشان می دهد عدم استفاده از دندان کرومی در نمونه CD باعث عمق رنگی کم نمونه شده است. به نظر می رسد عدم تشکیل پیوندهای محکمی مانند کووالانس، داتیو و هیدروژنی بین کیتوسان و رنگزا و لیف می تواند علت این امر باشد. همچنین در اثر اصلاح سطحی پلاسما، گروه های هیدروکسیل و کربونیل و رادیکال اکسیژن در سطح افزایش یافته و متعاقباً قدرت رنگی و جذب رنگ افزایش می یابد. بر اثر تابش پرتوماورابنفش نیز، رادیکال های واکنش پذیر بر روی سطح الیاف ایجاد شده و منجر به حذف پرزهای سطحی و افزایش قدرت رنگی می شود (۲۰-۲۱). از نتایج به دست آمده در جدول ۴ و شکل ۳ میتوان نتیجه گرفت کمترین میزان روشنایی مربوط به U120MD و بیشترین میزان مربوط به نمونه CD می باشد.



شکل ۳: میزان روشنایی نمونه ها.

Figure 3: The brightness of samples.

در شکل ۴ تصاویر نخ های رنگرزی شده با رنگزای فیکوسیانین ارائه شده است.



شکل ۴: نخ های رنگرزی شده در این تحقیق.

Figure 4: Yarns dyed in this research

### ۳-۳- ثبات نوری، شستشویی و مالشی

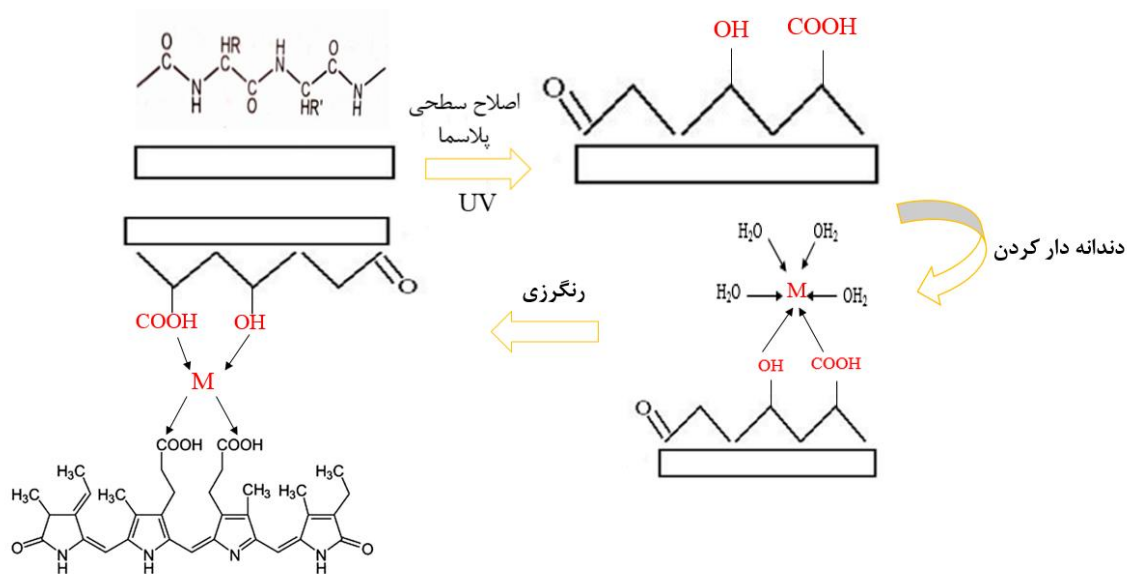
نتایج به دست آمده در جدول ۵ نشان می دهد که ثبات نمونه ها از متوسط تا خوب می باشد. نمونه های اصلاح شده با ماورابنفش و پلاسما به دلیل جذب بیشتر رنگزا در لیف دارای بیشترین ثبات نوری هستند. همچنین، از دیگر نتایج موجود در جدول ۵ میتوان نتیجه گرفت که بیشتر نمونه ها دارای ثبات شستشویی و مالشی بسیار خوب تا عالی می باشند.

جدول ۵: نتایج حاصله از ثبات نوری، شستشویی و مالشی نمونه ها.

Table 5: The results of light, washing and rubbing samples.

Sample	Washing fastness			Rubbing fastness				Light fastness
	Color change	Staining on the wool	Staining on the Acrylic	Wet		Dry		
				Color change	Staining	Color change	Staining	
P5MD	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5	5	5
P15MD	5	5	5	4	4-5	5	5	5-6
U30MD	5	4-5	4-5	4	4	5	5	5-6
U60MD	5	5	5	4	4-5	5	5	6
U120MD	5	5	5	4-5	4-5	5	5	6
CD	4-5	5	5	4-5	5	5	5	5
CMD	4-5	5	5	4	4-5	4-5	4-5	5
MD	4-5	5	5	4	4-5	5	5	5
D	4	4-5	5	4-5	5	5	5	5

نتایج نشان می دهد که تقویت برهمکنش های شیمیایی بین ماده رنگزا و نخ به دلیل حضور دندانان و اصلاحات سطحی انجام شده، تاثیر مستقیمی بر روی خواص ثباتی داشته و آن را بهبود می دهد. عملیات پلاسما و تابش اشعه ماورابنفش به دلیل ایجاد رادیکال ها و گروه های فعال بر روی لیف باعث افزایش پیوندهای بین مولکولی مابین الیاف و رنگزا شده و منجر به بهبود خواص ثباتی رنگریزی حاصله شده است (شکل ۵).



شکل ۵: مکانیزم برهمکنش نخ اصلاح شده با دندانان و رنگزا.

Figure 5. The interaction mechanism of modified yarn with mordant and dye.

## ۴-۳- طیف سنجی مادون قرمز

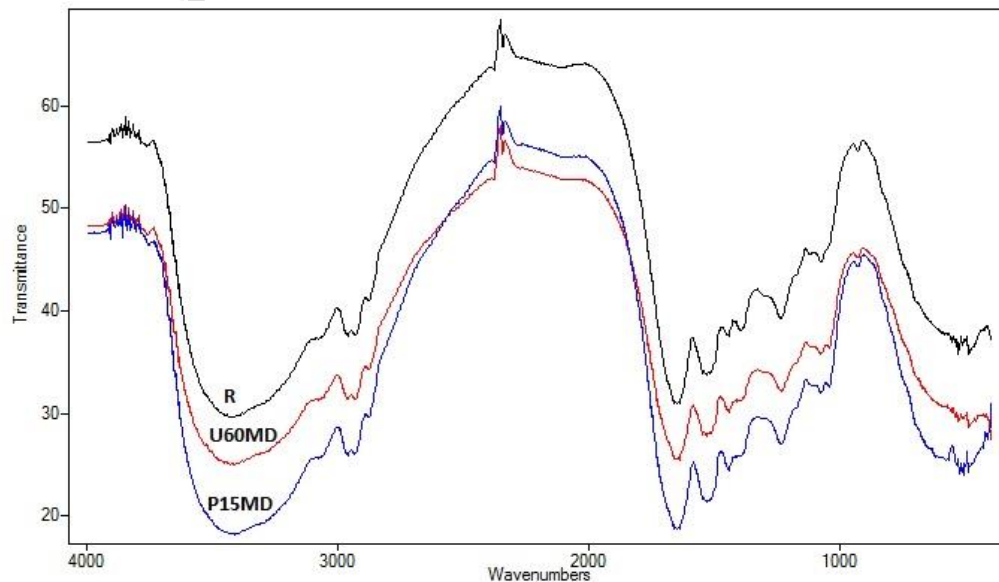
تابش اشعه ماورابنفش مقدار گروه های OH, COOH و NH<sub>2</sub> را بر روی الیاف پشم افزایش می دهد (۲۲). الگوی کلی طیف های FTIR برای هر سه نمونه شکل ۶ مشابه بود و تفاوت های جزئی نشان داد. افزایش ارتفاع پیک نمونه های عمل شده با پلاسما، نشان دهنده افزایش مقدار گروه های عاملی در اثر عملیات پلاسما است.

جدول ۶: نتایج حاصله از طیف سنجی مادون قرمز.

Table 6: The results of FTIR.

Functional group	R	P15MD	U60MD
OH کششی	3429	3425	3429
CH <sub>3</sub> کششی	2927	2931	2927
C=O کششی	1647	1639	1639
C=C کششی اروماتیک	1527	1527	1535
C-O-H کششی	1076	1075	1076

به طور کلی عملیات پلاسما می تواند برخی پیوندهای سطحی را بشکند و منجر به تشکیل پیوندهای جدید شود. گروه های اکسیژن دار ایجاد شده و منجر به افزایش میزان نفوذ آب و رنگزا به لیف می شوند (۲۳). مقایسه عدد موجی بعضی از گروه های عاملی مهم در نمونه ها در جدول ۶، ارائه شده است.



شکل ۶: طیف سنج مادون قرمز نمونه ها.

Figure 6: FTIR spectrum of samples.

## ۵-۳- آزمون ضد میکروبی

بسیاری از مواد طبیعی که به عنوان رنگزا استفاده می شوند علاوه بر خاصیت رنگزایی، خواص ضد میکروبی نیز دارند. این دسته از رنگزاها به دلیل جلوگیری از رشد میکروبهها در الیاف در حین مصرف از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند (۲۴). عمل ضد میکروبی پروتئین های فیکوسیاینین ممکن است توسط یک فعل وانفعال الکترواستاتیک بین مناطق دارای بار مثبت و منفی دیواره سلول یا غشای سلول همراه با یک تعامل آبگریز بین مناطق مشابه دو واکنش دهنده آغاز شود. حرکت براونی ماکرومولکول های پروتئینی متصل به دیواره ها و غشای سلول، ممکن است باعث کشش آنها شود و با تولید منافذ بزرگ منجر به از هم پاشیدگی غشا و سلولی، تخلیه محتویات درون سلولی و در نهایت، مرگ آن شود (۲۵). نتایج این تحقیق نشان داد که تمام نمونه های اصلاح سطحی شده و رنگریزی شده با رنگزای فیکوسیاینین دارای درصد فعالیت ضد باکتری بالایی در برابر باکتری های گرم مثبت *S. aureus* و گرم منفی *E. coli* هستند (جدول ۷).

### جدول ۷: نتایج حاصله از تست ضد میکروبی.

Table 7: The results of antimicrobial test.

Sample code	Microorganism	Antibacterial activity (%)
U60MD	<i>Staphylocooccus aureus</i>	۹۹,۹۹٪
	<i>Escherichia coli</i>	۹۹,۹۷٪
CMD	<i>Staphylocooccus aureus</i>	۹۹,۹۹٪
	<i>Escherichia coli</i>	۹۹,۹۸٪
MD	<i>staphylocooccus aureus</i>	۹۹,۹۹٪
	<i>Escherichia coli</i>	۹۹,۹۷٪
D	<i>staphylocooccus aureus</i>	۹۹,۹۹٪
	<i>Escherichia coli</i>	۹۹,۹۶٪

## ۴- نتیجه گیری

استفاده از مواد رنگزای طبیعی میتواند اثر مهمی در کاهش اثرات زیست محیطی حضور مواد رنگزای مصنوعی داشته باشد. اما اغلب مواد رنگزای طبیعی دارای قدرت رنگی پایینی هستند و برای حل این مشکل می توان از روش های مختلف اصلاح سطحی و یا دندانه استفاده کرد. در این تحقیق ویژگی های رنگی نخ پشمی رنگریزی شده با رنگزای میکروبی فیکوسیاینین پس از اصلاحات سطحی، مورد ارزیابی قرار گرفت. اصلاحات

سطحی از جمله پلاسمای تحت خلا، امواج ماورابنفش و دندان زبستی کیتوسان نیز مورد استفاده قرار گرفت. بالاترین قدرت رنگی در نمونه U60MD و کمترین مقدار در نمونه CD مشاهده شد. نتایج نشان داد که هنگام استفاده از دندان کرومی، قدرت رنگی نمونه ها افزایش پیدا کرده است. همچنین نتایج ثبات حاکی از آن است که بیشتر نمونه ها دارای ثبات نوری متوسط تا خوب و ثبات شستشویی خیلی خوب تا عالی می باشند. پیوندهای شیمیایی قوی مانند هیدروژنی و کووالانسی در حضور دندان، موجب ایجاد پیوند قوی بین ماده رنگزا و نخ پشمی شده که تاثیر مستقیمی در خواص ثباتی و رنگی دارد. علاوه بر این فعالیت ضد میکروبی نمونه ها نشان داد با توجه به اینکه رنگزا، فعالیت ضد میکروبی خوبی دارد استفاده و یا عدم بکارگیری دندان کروم و کیتوسان، خاصیت ضد میکروبی نمونه ها در برابر باکتری های *E. coli* و *S. aureus*، تغییری ایجاد نکرده و همگی از خاصیت ضد میکروبی عالی برخوردار می باشند.

## تشکر و قدردانی

از خانم دکتر مریم السادات میرباقری، عضو هیات علمی گروه زیست شناسی دانشگاه یزد که در تهیه رنگزای میکروبی فیکوسیانین ما را یاری کردند تقدیر و تشکر می شود.

## تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

## ۵- مراجع

1. Montazer M, Parvinzadeh M. Effect of ammonia on madder-dyed natural protein fiber. J. applied polymer. sci. 2004; 93(6):2704-10. <https://doi.org/10.1002/app.20880>.
2. Tambi S, Mangal A, Singh N, Sheikh J. Cleaner Production of Dyed and Functional Polyester Using Natural Dyes vis-a-vis Exploration of Secondary Shades. Prog. Color Colorants Coat. 2021; 14(2): 121-128. <https://doi.org/10.30509/PCCC.2021.81700>
3. Hosseinnzhad M, Gharanjig K, Jafari R, Imani H. Green Dyeing of Woolen Yarns with weld and Madder natural Dyes in the Presences of Biomordant. Prog. Color Colorants Coat. 2021; 14: 35-45. <https://doi.org/10.30509/pccc.2021.81678>
4. Etezad SM, Rouhani Sh. Introducing Some Commonly Used Pigments Produced by Microorganisms. Journal of studies in color world . 2023; 13(1): 15-31. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.1.2.4>. [In Persian].
5. Ansari B, Khajeh Mehrizi M, Haji A. Dyeing of Oxygen Plasma Treated Wool Fibers with Rhuem Ribes L. Flowers. J. Color Sci Technol. 2015; 9: 135-143. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1394.9.2.5.0>. [In Persian].
6. Haji A. Methods of Improvement of Dyeability of Wool with Natural Dyes. Journal of studies in color

- world.2021; 11(2): 1-16. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1400.11.2.1.1>. [In Persian].
7. Guibal E, Roussy J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *React. Function. Poly.* 2007; 67(1):33-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.008>.
8. Haji A, Qavamnia SS, Khosravi Bizhaem F. Salt free neutral dyeing of cotton with anionic dyes using plasma and chitosan treatments. *Ind. Text.* 2016; 67(2):109-113.
9. Mohamed FA, Ali N. Surface modification of wool fabrics using chitosan nanoparticles before dyeing with synthesized direct dye and antimicrobial activity evaluation. *Egyptian J. Chem.* 2022; 65(13):317-25. <http://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2022.130482.5750>.
10. Rana MS, Mamun M, Biswas S, Surov MR. Surface modification of wool fabric with chitosan and gamma radiation. *Univ J Mech Eng.* 2016; 4(1):130-9. <http://dx.doi.org/10.13189/mst.2017.040101>.
11. Xin JH, Zhu R, Hua J, Shen J. Surface modification and low temperature dyeing properties of wool treated by UV radiation. *Coloration Technol.* 2002;118(4):169-73.
12. Haji A, Ashraf S, Nasiriboroumand M, Lievens C. Environmentally friendly surface treatment of wool fiber with plasma and chitosan for improved coloration with cochineal and safflower natural dyes. *Fibers.polym.* 2020, 21:743-750.
13. Haji A, Khajeh Mehrizi M, Sharifzadeh J. Dyeing of wool with aqueous extract of cotton pods improved by plasma treatment and chitosan: Optimization using response surface methodology. *Fibers and Polymers.* 2016, 17:1480-1488.
14. Haji A, Khajeh Mehrizi M, Hashemizad S. Plasma and chitosan treatments for improvement of natural dyeing and antibacterial properties of cotton and wool. *Vlakna Text.* 2016;23(3):86-9.
15. Mousavi AS, Khatami H, Tabatabaei Hanzaei SM, Mousavi SK. The Effect of Plasma Oxygen on Wool Dyeing for Modifying Dyeing Fiber Surface Properties and Reducing the Environmental Effects of Wastewater Dyeing Industry, *Human and Environment.* 2022, 60: 273-281.
16. Sadeghi-Kiakhani M, Safapour S, Sabzi F, Tehrani-Bagha A. Effect of Ultra Violet (UV) Irradiation as an Environmentally Friendly Pre-Treatment on Dyeing Characteristic and Colorimetric Analysis of Wool, *Fibers Polym.* 2020; 21(1): 179-187. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9154-y>
17. Haji A. Natural dyeing of wool with henna and yarrow enhanced by plasma treatment an optimized with response surface methodology, *The Journal of The Textile Institute.* 2019; 111(4): 467-475. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1642710>
18. Abedi D, Mortazavi SM, Khajeh Mehrizi M, Feiz M. Antimicrobial Properties of Acrylic Fabrics Dyed with Direct Dye and a Copper Salt, *Text Res J.* 2008; 78(4):311-319 <https://doi.org/10.1177/004051750809048>.
19. Haji A. A Review on Surface Modification of Wool Fibers Using Plasma Technology and Its Effect on



- Dyeing Properties, The Journal of Textile Science and Technology. 2015;5(3):35-43.
20. Haji A, Khajeh Mehrizi M, Moradi Z. Improving dyeability of wool fibers with Weld by plasma operation. National Conference on Dyes, Environment and Sustainable Development. Tehran, 2018.
21. Millington KR. Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin. Color. Technol. 2000; 116(9): 266-272. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2000.tb00045.x>
22. Sadeghi-Kiakhani M, Safapour S, Sabzi F, Tehrani-Bagha AR. Effect of ultra violet (UV) irradiation as an environmentally friendly pre-treatment on dyeing characteristic and colorimetric analysis of wool. Fiber. Polym. 2020; 21: 179-187. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9154-y>
23. Barani H, Haji A. Analysis of structural transformation in wool fiber resulting from oxygen plasma treatment using vibrational spectroscopy. J. Mol. Struct. 2015; 1079: 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.09.041>
24. Nazan C, Ashabil A, Mehtap K. Antimicrobial activities of some natural dyes and dyed wool yarn. Iran. J. Chem. Eng. 2017;36(4): 137-144.
25. Zarandi-Miandoab L, Pouryosef F, Razavi SF, Chaparzade N. Phycocyanin, as a cyanobacterial antioxidant: structure, function and applications. J. Plant Process Function. 2022;1: 1-21.