الصباغة الكهروكيميائية غير المباشرة لصبغة الانديغو باستخدام معقد TEA–Fe على مسرى الغرافيت

محمود مصطفى بركات أ.د. صالح الرحيل د. صبا ناصيف
قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة حمص– حمص– سوريا

الملخص

يُعد الإنديغو من أهم الأصباغ الحوضية المستخدمة في صباغة الألياف القطنية، إلا أن إرجاعه إلى الشكل القابل للذوبان في الماء يعتمد تقليدياً على عوامل مرجعة أهمها ثنائي ثيونيت الصوديوم، والتي تسبب مشكلات بيئية نتيجة تكوين نواتج ثانوية ملوثة. لذلك هدفت هذه الدراسة إلى تقييم إمكانية استخدام الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر كبديل صديق للبيئة في صباغة الإنديغو باستعمال معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) كوسيط ناقل للإلكترونات ومسرى الغرافيت ككاثود. أُجريت عملية الإرجاع في وسط قلوي ثم استُخدم محلول الليوكو–إنديغو الناتج في صباغة أقمشة قطنية بنسبة 100% منسوجة ومبيضة بطريقة الغمر–الأكسدة، مع دراسة تأثير تركيز الصبغة (0.5% – 1%– 2% من وزن القماش)، وتأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في حمام الصباغة(11–13–15–17 g/L) ، إضافة إلى دراسة قابلية إعادة تدوير الحمام الصباغي لخمس دورات متتالية. وتم تقييم جودة الصباغة من خلال قياسات الانعكاس الطيفي وحساب الشدة اللونية (K/S) وإحداثيات اللون(CIELAB) ، فضلاً عن اختبارات الثباتية للغسيل والضوء والاحتكاك الجاف والرطب. أظهرت النتائج أن زيادة تركيز الإنديغو أدت إلى ارتفاع ملحوظ في قيم الشدة اللونية وانخفاض قيم النصوع، مما يشير إلى الحصول على ألوان أكثر عمقاً، كما تحسنت ثباتية الضوء عند التراكيز المرتفعة مع انخفاض نسبي في ثباتية الاحتكاك. كما تبين أن زيادة كمية هيدروكسيد الصوديوم أدت إلى انخفاض شدة اللون المكتسب مع المحافظة على ثباتية الغسيل والاحتكاك وتحسن ثباتية الضوء. وأظهرت تجارب إعادة التدوير إمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي خمس مرات متتالية مع الحفاظ على

فعالية عملية الصباغة. وتؤكد هذه النتائج أن الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر باستخدام معقد–TEA) (Feومسرى الغرافيت يمثل بديلاً واعداً للطرائق التقليدية في صباغة الإنديغو، لما يوفره من مزايا بيئية واقتصادية مع إمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي والحصول على خواص لونية وثباتية جيدة.

الكلمات المفتاحية:

الإنديغو، الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر، معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) ، مسرى الغرافيت، الشدة اللونية، إعادة تدوير حمام الصباغة.

Indirect Electrochemical Dyeing of Indigo Using a TEA–Fe Complex on a Graphite Electrode

Abstract

Indigo is one of the most important vat dyes used for dyeing cellulose fibers. However, its reduction to the water-soluble form traditionally relies on sulfur-based reducing agents, particularly sodium dithionite, which cause environmental concerns due to the generation of polluting sulfur-containing by-products. Therefore, this study aimed to evaluate the feasibility of indirect electrochemical reduction as an environmentally friendly alternative for indigo dyeing using an iron–triethanolamine (TEA–Fe) complex as an electron-transfer mediator and a graphite electrode as the cathode. The reduction process was carried out in an alkaline medium, and the resulting leuco-indigo solution was used to dye woven and bleached 100% cotton fabrics through successive immersion–oxidation cycles. The effects of dye concentration (0.5% - 1% - 2% owf), sodium hydroxide concentration in the dye bath (11-13-15-17 g/L), and dye bath recyclability over five consecutive cycles were investigated. Dyeing performance was evaluated through reflectance measurements, color strength (K/S), CIELAB color coordinates, and color fastness tests to washing, light, and dry and wet rubbing. The results showed that increasing the indigo concentration significantly increased the color strength and decreased the lightness values, indicating deeper shades, while light fastness improved at higher dye concentrations with a slight reduction in

rubbing fastness. Increasing the sodium hydroxide concentration resulted in lower color strength values while maintaining washing and rubbing fastness and slightly improving light fastness. The recycling experiments demonstrated that the dye bath could be reused for five consecutive cycles while maintaining effective dyeing performance. These findings confirm that indirect electrochemical reduction using the TEA–Fe complex and a graphite electrode represents a promising alternative to conventional indigo dyeing methods, have environmental and economic advantages, together with the possibility of dye bath reuse while maintaining satisfactory color and fastness properties.

Keywords: Indigo, Indirect Electrochemical Reduction, TEA–Fe Complex, Graphite Electrode, Color Strength (K/S), Dye Bath Recycling.

المقدمة:Introduction

تُعد صبغة الإنديغو من أكثر الأصباغ استخدامًا في صباغة الألياف السليلوزية، حيث تحتل حصة كبيرة من أصباغ النسيج بفضل ما تتمتع به من خصائص ثباتية ممتازة تجاه الضوء والغسيل بالماء وعمليات التبييض بالكلور، الأمر الذي جعلها الصبغة الرئيسة المستخدمة في صناعة أقمشة الجينز[1]. إلا أن عدم ذوبان الإنديغو في الماء يشكل تحديًا تقنيًا في عمليات الصباغة، إذ يتطلب استخدامها إرجاعها أولًا إلى الشكل المرجع القابل للذوبان في الماء والمعروف باسم (ليوكو–إنديغو). ويتمتع هذا الشكل بقابلية عالية للنفاذ والارتباط بالألياف السليلوزية، ثم يُعاد أكسدته بعد عملية الصباغة بواسطة الأكسجين الجوي ليسترجع شكله الأصلي غير المنحل، مما يؤدي إلى تثبيت اللون على الألياف[2]. تُعد عملية إرجاع الإنديغو إلى ليوكو–إنديغو الخطوة الأساسية والأكثر أهمية في عملية الصباغة حيث يُستخدم ثنائي ثيونيت الصوديوم ($Na_2S_2O_4$)، المعروف صناعيًا باسم «مسحوق التأمين»، على نطاق واسع كعامل مرجع في هذه العملية نظرًا لانخفاض تكلفته وسهولة استخدامه وتوافره التجاري. وعلى الرغم من هذه المزايا، فإن استعماله يؤدي إلى نشوء مشكلات بيئية ملحوظة، إذ تتولد أثناء عملية الاختزال نواتج ثانوية كبريتية مختلفة مثل الكبريتات والكبريتيدات السامة، والتي تسهم في تلوث المياه والهواء وتزيد من العبء البيئي المرتبط بصناعةالصباغة [3],[4].

وفي إطار التوجه نحو تطوير تقنيات أكثر استدامة وصداقة للبيئة، تم اقتراح العديد من البدائل لثنائي ثيونيت الصوديوم، بما في ذلك مركبات α –هيدروكسي كيتون، وأملاح الهيدروكسي ألكيل سلفونات، وبعض أنواع السكريات وغيرها من العوامل المرجعة [3],[5],[6],[7],[8]. إلا أن معظم هذه البدائل تعاني من محدودية القدرة الإرجاعية أو ارتفاع التكلفة، مما يحد من إمكانية تطبيقها على نطاق صناعي واسع. لذلك تبرز الحاجة إلى تطوير طرائق عملية وفعالة لإرجاع الإنديغو، قادرة على تقليل استهلاك العوامل المرجعة التقليدية وتحقيق متطلبات السلامة البيئية دون التأثير في جودة الصباغة[9]. لذا كان الإرجاع الكهركيميائي بديلًا واعدًا للطرائق التقليدية المعتمدة على استخدام كميات كبيرة من العوامل المرجعة الكيميائية [10],[11]. وتتمثل ميزة هذه التقنية في إمكانية تزويد صبغة الإنديغو بالإلكترونات اللازمة

للإرجاع بواسطة التيار الكهربائي، مع إنتاج غاز الهيدروجين كناتج ثانوي رئيسي، مما يسهم في الحد من الملوثات الناتجة عن المواد الكيميائية التقليدية [12]. وقد حظيت تقنيات الإرجاع الكهركيميائي للإنديغو باهتمام متزايد خلال السنوات الأخيرة، حيث تم تطوير طريقتين أساسيتين هما الاختزال الكهركيميائي المباشر والاختزال الكهركيميائي غير المباشر. ففي الطريقة المباشرة تنتقل الإلكترونات مباشرة من سطح المسرى إلى جزيئات الصبغة، إلا أن كفاءة هذه الطريقة تبقى محدودة بسبب ضعف انتقال الكتلة بين سطح المسرى وجزيئات الصبغة الموجودة في المحلول، مما يحد من إمكانية تطبيقها على نطاق صناعي واسع[13]. أما في الطريقة غير المباشرة، فيُستخدم وسيط ناقل للإلكترونات (Redox Mediator) بين المسرى والصبغة، حيث يُختزل الوسيط أولًا عند سطح المسرى ثم ينقل الإلكترونات إلى جزيئات الإنديغو. ويسهم هذا الأسلوب في تحسين كفاءة الإرجاع وتقليل القيود المرتبطة بانتقال الكتلة، مما يجعله من أكثر التقنيات الواعدة لتطبيقات الصباغة الصناعية المستدامة[14].

استخدمت العديد من الدراسات عدد من الوسائط الناقلة للإلكترون في عمليات الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر للإنديغو من أبرزها مشتقات الأنثراكينون، و الأليزارين [15] ، ومركبات النفثوكينون مثل اللوسون[16]، حيث أظهرت جميعها كفاءة جيدة في إرجاع الإنديغو ضمن الأوساط قلوية مرتفعة وكمونات إرجاع عالية. في حين أثبتت معقدات الحديد كوسيط كهركيميائي كفاءة ملحوظة في إرجاع الإنديغو. ومن بين هذه الوسائط معقدات الحديد حيث تم إرجاع الإنديغو على مسرى من ألياف الكربون بوجود معقد حديد–ثلاثي الإيثانول أمين(Fe–TEA) [17] ، كما أظهرت معقدات الحديد–غلوكونات كفاءة أكبر من المعقدات الثنائية المحتوية على الحديد والكالسيوم [18]. كما قامت دراسة أخرى بإضافة غلوكونات الكالسيوم إلى معقد حديد–ثلاثي الإيثانول أمين والحصول على بنية أكثر تعقيدا للوسيط المستخدم في إرجاع الإنديغو مع تطبيق الأمواج فوق الصوتية الأمر الذي ساهم في تسريع عملية الإرجاع [19]. على الرغم من تعدد الدراسات التي تناولت معقدات الحديد كوسائط في الإرجاع الكهركيميائي للإنديغو، ما زالت الحاجة قائمة إلى تقييم أداء معقد TEA–Fe على مسرى الغرافيت ودراسة تأثير شروط مختلفة على جودة الصباغة وإمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي.

هدف البحث وأهميته:Research Aim and Importance

يهدف هذا البحث إلى دراسة الإرجاع والصباغة الكهركيميائية غير المباشرة لصبغة الإنديغو باستخدام معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) ومسرى الغرافيت ضمن أوساط قلوية مختلفة، بوصفها تقنية بديلة للطرائق التقليدية المعتمدة على ثنائي ثيونيت الصوديوم. وتكمن أهمية الدراسة في تطوير طريقة صباغية أكثر استدامة وصداقة للبيئة من خلال الاستفادة من الإلكترونات الناتجة عن التيار الكهربائي بدلًا من المواد المرجعة الكيميائية، مع تقييم كفاءة الصباغة وجودة الأقمشة المصبوغة تحسين الجدوى الاقتصادية من خلال إمكانية إعادة استخدام الحمام الصباغي.

الجزء العملي (Experimental Section):

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1- ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr) نوع Sartorius.
2- ميزان حرارة لمُراقبة درجة حرارة التَّفاعل.
3- سخَّانة مُزودة بمُحرك مغناطيس نوع AREC.
4- مقياس أفوميتر DT9205 يعمل ضمن مجال 20A–200µA.
5- مغذية تيار كهربائي DCPower إنتاج شركة PROMAX تعمل ضمن مجال كمون 12V ومجال تيار كهربائي3A.
6- بياشر بسعة 100ml.
7- استخدام فلاتر محاقن فائقة الترشيح (Syring Filters) نايلونية بقطر 25mm وبقطر مسام 0.45µm.
8- مساري من الغرافيت.
9- دوارق تحضير وبياشر مختلفة.
10- جهاز اختبار الثباتية للاحتكاك الجاف والرطب إنتاج SDLinternational
11- جهاز قياس ثباتية اللون للضوء إنتاج SDLinternational ، مصدر إضاءة مصباح نوع Mercury blended tungsten fluorescent(MBTF)
12- جهاز قياس ثباتية اللون للغسيل Rotawash شركة SDLinternational

13-جهـاز قيـاس الشـدة اللونيـة (Benchtopspectrophotometer) نسـخة(colori5DV) انتاج شركة (GretagMacbeth) مصدر ضوء مصباح D65 زاوية رؤيا 10°

المواد الكيميائية المستخدمة:

- $FeSO_4.7H_2O$ انتاج شركة TITAN BIOTECH LTD بنقاوة 99%
- TEA انتاج شركة TITAN BIOTECH LTD بنقاوة 85%
- NaOH انتاج شركة SIGMA–ALDRICH بنقاوة (98–100.5%)
- Na_2SO_4 انتاج شركة SIGMA–ALDRICH بنقاوة 99%
- مسحوق صبغة Indigo انتاج شركة SIGMA–ALDRICH بنقاوة 95%
- $Na_2S_2O_4$ تجارية

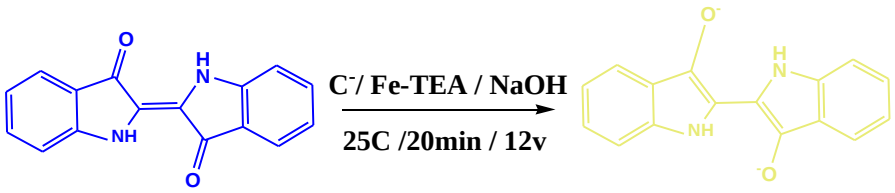
تحضير معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (Fe–TEA) :

حُضر (1L) من معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (Fe–TEA) بنسبة مولية (Fe:TEA = 1:11)في وسط قلوي يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (13.4g/l). في البداية أُذيبت الكمية المطلوبة من هيدروكسيد الصوديوم في (100ml) من الماء المقطر، ثم أضيف إليها (56.6ml) من ثلاثي الإيثانول أمين (TEA) مع التحريك المستمر حتى الحصول على محلول متجانس، وفي وعاء منفصل، أُذيبت كمية(9.26g) من كبريتات الحديد الثنائي سباعية الإماهة($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) في كمية مناسبة من الماء المقطر ثم أُضيف هذا المحلول تدريجياً إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم وثلاثي الإيثانول أمين تدريجيًا تحت التحريك المستمر، واستمر التحريك لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال تكوين المعقد واختفاء أي راسب محتمل من هيدروكسيد الحديد .بعد ذلك نُقل المحلول إلى دورق حجمي سعة (1L) وأُكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة، ثم تُرك تحت التحريك لمدة 90 دقيقة إضافية للحصول على معقد متجانس ومستقر أُستخدام لاحقاً كوسيط ناقل للإلكترونات في عملية الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر لصبغة الإنديغو [20].

تصميم الخلية الكهركيميائية:

أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر للإنديغو باستخدام خلية كهروكيميائية مقسمة مكونة من حجرتين، إحداهما للكاثوليت والأخرى للأنوليت، بسعة 100 مل لكل حجرة. تم ربط الحجرتين بواسطة جسر ملحي عبارة عن أنبوب بلاستيكي مملوء بمحلول يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم وملح غلوبر، وذلك لضمان انتقال الأيونات والمحافظة على الاتزان الكهربائي بين نصفي الخلية. استُخدمت ثلاثة مساري من الغرافيت ككاثود، بقطر(7mm) وطول مغمور في المحلول مقداره (2cm) لكل مسرى، في حين استُخدم مسرى غرافيت واحد بالأبعاد نفسها كأنود. وتم تزويد الخلية بالتحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي لضمان تجانس المحلول وتحسين انتقال الكتلة أثناء التفاعل.

احتوى محلول الكاثوليت على محلول معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) المحضر مسبقًا بالإضافة إلى الكمية المطلوبة من صبغة الإنديغو، بينما احتوى محلول الأنوليت على محلول المعقد نفسه دون إضافة الصبغة. وقد زُودت الخلية بتيار كهربائي مستمر باستخدام مغذية مخبرية، مع مراقبة شدة التيار أثناء التجربة بواسطة جهاز أفومتر رقمي. تمت متابعة عملية الإرجاع من خلال مراقبة التغير اللوني للمحلول، حيث تحول لون الإنديغو من الأزرق إلى الأصفر الدال على تكوين الشكل المرجع القابل للذوبان (ليوكو–إنديغو). وبعد اكتمال عملية الإرجاع استُخدم المحلول الناتج في صباغة الأقمشة القطنية وفق طريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة، ثم أُجريت اختبارات الشدة اللونية والثباتية لتقييم جودة الصباغة.



Indigo **Leuco-Indigo**

تجارب الصباغة:

- **الصباغة باستخدام تراكيز مختلفة من صبغة الانديغو**

أُجريت عمليات الصباغة باستخدام عينات قطنية وزن كل منها (1g) ، وبنسبة حمام صباغي بلغت (1:40)، حيث استُخدم (40ml) من محلول الصباغة لكل عينة. ولتقييم تأثير تركيز الإنديغو في خصائص الصباغة، استُخدمت ثلاثة تراكيز مختلفة من الصبغة هي (0.5% و1% و2%) من وزن القماش، بما يقابل أوزانًا مقدارها (0.005g و0.01 و0.02) من صبغة الإنديغو على التوالي، أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي عند جهد ثابت مقداره (12V) لمدة 20 دقيقة، تراوحت شدة التيار أثناء عملية الاختزال بين(13mA–18). بعد إتمام عملية الإرجاع الكهركيميائي وتحويل الإنديغو إلى شكله المرجع القابل للذوبان (ليوكو–إنديغو)، أُجريت الصباغة بطريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة عند درجة حرارة الغرفة (20C°–25). تضمنت العملية خمس دورات متتالية من الغمر، استمرت كل منها 3 دقائق، ثم خمس دورات أكسدة هوائية مدة كل منها دقيقتان. وبعد انتهاء آخر دورة، تُركت العينات في الهواء لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال أكسدة الصبغة وتثبيتها على الألياف، ثم غُسلت بالماء المقطر البارد، ثم الغسل بمحلول حمض الخل بتركيز 10%، ثم شُطفت مرة أخرى بالماء المقطر البارد.

- **الصباغة باستخدام كميات مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم:**

أُجريت مجموعة من التجارب عند أربعة تراكيز مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم في حوض الصباغة، هي: (g/l 11 و13 و15 و17). وفي جميع التجارب استُخدم (40ml) من محلول الكاثوليت الحاوي على معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) ، مع إضافة (0.005g) من صبغة الإنديغو، مع المحافظة على نسبة حمام صباغي مقدارها (1:40). أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي عند جهد ثابت مقداره (12V) لمدة 20 دقيقة، حتى التحول الكامل للإنديغو إلى شكله المرجع القابل للذوبان في الماء (ليوكو–إنديغو). بعد ذلك غُمِّرت عينة قطنية نظيفة ومبيضة ومجهزة مسبقاً وزنها (1g) في الحمام الصباغي، وأُجريت عملية الصباغة بطريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة، بواقع خمس دورات غمر مدة كل منها 3 دقائق، ثم خمس دورات أكسدة هوائية مدة كل منها دقيقتان، عند درجة حرارة تراوحت بين (20C°–25). تراوحت شدة

التيار أثناء عملية الاختزال بين(13–18mA). بعد انتهاء عملية الصباغة، تُركت العينات في الهواء لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال أكسدة الصبغة وتثبيتها على الألياف، ثم غُسلت بالماء المقطر البارد، ثم الغسل بمحلول حمض الخل بتركيز 10%، وأخيرًا شُطفت بالماء المقطر البارد قبل إخضاعها للاختبارات اللونية واختبارات الثباتية.

- **تجربة إعادة تدوير حمام الصباغة:**

أُجريت تجارب إعادة تدوير حمام الصباغة بهدف تقييم إمكانية إعادة استخدام الوسيط المختزل (TEA–Fe)والمحافظة على كفاءة العملية الصباغية خلال دورات تشغيل متتالية. في **الدورة الأولى**، استُخدم (40 ml) من محلول الكاثوليت المحتوي على معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين، وأضيف إليه (0.005 g) من صبغة الإنديغو، مع المحافظة على نسبة حمام صباغي مقدارها (1:40). أُجريت عملية الإرجاع الكهركيميائي عند جهد ثابت مقداره (12 V) لمدة 20 دقيقة حتى التحول الكامل للإنديغو إلى شكله المرجع القابل للذوبان (ليوكو–إنديغو). بعد ذلك، صُبغت عينة قطنية نظيفة ومبيضة ومجهزة مسبقاً وزنها (1g) بطريقة الغمر–الأكسدة المتعاقبة، بواقع خمس دورات غمر مدة كل منها 3 دقائق، تتخللها خمس دورات أكسدة هوائية مدة كل منها دقيقتان، عند درجة حرارة تراوحت بين (20–25C°). وبعد انتهاء عملية الصباغة تُركت العينة في الهواء لمدة 20 دقيقة لضمان اكتمال الأكسدة، ثم غُسلت بالماء المقطر البارد، تلاه الغسل بمحلول حمض الخل بتركيز 10%، وأخيرًا شُطفت بالماء المقطر. لإجراء دورة إعادة التدوير، أُكسد الليوكو–إنديغو المتبقي في الحمام الصباغي وتحول إلى الإنديغو غير المنحل، ثم فُصل بالترشيح باستخدام مرشح محاقن للحصول على الرشاحة المحتوية على محلول الوسيط المعاد تدويره. بعد ذلك أضيفت كمية جديدة من صبغة الإنديغو مقدارها (0.005g) إلى الرشاحة، مع تعويض الفاقد في حجم الحمام بإضافة كمية مناسبة من الماء المقطر للمحافظة على ثبات نسبة الحمام الصباغي. ثم أُعيدت عملية الإرجاع والصباغة تحت الشروط نفسها المستخدمة في الدورة الأولى. كررت عملية إعادة التدوير بالطريقة ذاتها لخمس دورات متتالية، مع تقييم جودة الصباغة الناتجة في كل دورة من خلال قياسات الشدة اللونية واختبارات الثباتية، وذلك لتحديد مدى استقرار الوسيط وقابلية إعادة استخدامه في عمليات الصباغة المتعاقبة

- **قياس الخصائص اللونية واختبارات الثباتية:**

تم تقييم جودة الصباغة من خلال قياس الإحداثيات اللونية وفق نظام CIELABباستخدام جهاز قياس اللون تحت مصدر الإضاءة القياسي D65 وزاوية مراقب 10°. وقد تم اعتماد المعاملات اللونية التالية في توصيف العينات المصبوغة:

*L: درجة النصوع أو الفاتحية، وتتراوح قيمتها بين (0) للأسود التام و(100) للأبيض التام.

*a: المحور اللوني الأحمر–الأخضر، حيث تشير القيم الموجبة إلى الميل نحو الأحمر، بينما تشير القيم السالبة إلى الميل نحو الأخضر.

*b: المحور اللوني الأصفر–الأزرق، حيث تمثل القيم الموجبة ميلاً نحو الأصفر والقيم السالبة ميلاً نحو الأزرق.

*C (Chroma) : تمثل درجة تشبع اللون أو نقاوته اللونية، وكلما ازدادت قيمتها دلّ ذلك على لون أكثر حيوية وإشباعاً.

h° (Hue Angle): زاوية اللون التي تعبر عن طبيعة اللون السائد ضمن الفضاء اللوني.

ΔE: الفارق اللوني الكلي بين عينتين، ويُستخدم لتقدير مدى إمكانية تمييز الاختلاف اللوني بصرياً.

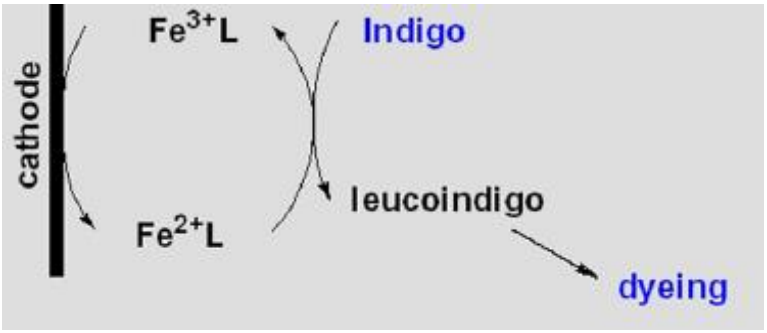
K/S: معامل كوبلكا–مونك(Kubelka–Munk) ، ويُعد مؤشراً على شدة اللون وكفاءة تثبيت الصبغة على الألياف، إذ تزداد قيمته بازدياد عمق اللون [21].

كما تم تقييم ثباتية اللون للغسيل، والضوء، والاحتكاك الجاف، والرطب. أُجري اختبار ثباتية الغسيل وفق المواصفة القياسية ISO 105–C06باستخدام الفئة S1B. واستُخدم مسحوق غسيل تجاري يتكون من ألكيل بنزين سلفونات (15%)، وبيركربونات الصوديوم (0.8%)، وكلوريد الصوديوم (1%)، وكربونات الصوديوم، وكبريتات الصوديوم (10%)، بالإضافة إلى مستحلبات ومنصعات لونية ومكونات مساعدة أخرى. كما تم تقييم ثباتية الضوء وثباتية الاحتكاك الجاف والرطب وفق المواصفات القياسية المعتمدة ومقارنة النتائج بين العينات المختلفة.

النتائج والمناقشة:

دراسة تأثير تركيز صبغة الإنديغو في الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة:

تعتمد عملية الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر للإنديغو على استخدام معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) كوسيط ناقل للإلكترونات بين سطح المسرى وجزيئات الصبغة. فعند اختزال المعقد على سطح المسرى يكتسب إلكترونات تنتقل لاحقًا إلى جزيئات الإنديغو، مما يؤدي إلى تحويلها إلى الشكل المختزل القابل للذوبان في الماء (ليوكو–إنديغو). وبعد ارتباط هذا الشكل بالألياف القطنية يتأكسد مجددًا عند التعرض للهواء ليعود إلى صورته غير المنحلة داخل البنية الليفية. وتُسهم هذه الآلية في تحسين عملية نقل الإلكترونات مقارنة بالاختزال المباشر، مما يزيد من كفاءة الاختزال ويؤمن تحكمًا أفضل في العملية الصباغية. كما هو موضح بالشكل (1)



الشكل1 : آلية عمل معقد Fe–TEA كوسيط اختزال في الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة للإنديغو.

ولتقييم تأثير تركيز الصبغة في جودة الصباغة الناتجة، أُجريت القياسات الطيفية عند تركيزين مختلفين من صبغة الإنديغو، حيث أظهرت نتائج قياسات الانعكاس الطيفي أن زيادة تركيز الصبغة من 0.5% إلى 2% أدت إلى تغيرات واضحة في الخصائص اللونية للأقمشة المصبوغة. فقد لوحظ ارتفاع ملحوظ في قيمة (K/S) التي تعبر عن شدة اللون وكفاءة الصباغة، ويُعزى ذلك إلى ازدياد كمية الصبغة المترسبة والمثبتة على الألياف القطنية. وقد ترافق ذلك مع انخفاض واضح في قيمة النصوع(L*) ، مما يدل على زيادة قتامة اللون وازدياد عمقه اللوني عند التراكيز

المرتفعة.

كما بينت قيم الإحداثيات اللونية (a*) و (b*)حدوث تغير تدريجي في طبيعة اللون، حيث انتقل اللون من الأزرق الصافي عند التركيز المنخفض إلى أزرق مائل إلى الحمرة أو البنفسجي عند التركيز الأعلى. وتدعم قيمة فرق اللون الكلي ($\Delta E = 23.71$) هذه الملاحظة، إذ تشير إلى وجود اختلاف لوني كبير يمكن إدراكه بسهولة بالعين المجردة بين العينات المدروسة الموضحة بالشكل (2).



a b c

الشكل 2: تأثير تركيز الإنديغو في عملية الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة باستخدام مسرى الغرافيت وبوجود معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) حيث يمثل a 0.5% تركيز صبغة الانديغو من وزن القماش ، b 1% تركيز صبغة الانديغو من وزن القماش ، c 2% تركيز صبغة الانديغو من وزن القماش

أما فيما يتعلق بخصائص الثباتية، فقد أظهرت جميع العينات ثباتية ممتازة تجاه الغسيل، مما يدل على وجود ارتباط قوي بين جزيئات الصبغة والألياف القطنية بعد عملية الأكسدة، الأمر الذي يحد من انتقال الصبغة أو انحلالها أثناء الغسيل. كذلك تحسنت ثباتية الضوء عند زيادة تركيز الصبغة، حيث ارتفعت من الدرجة (4) إلى الدرجة (5)، وهي قيمة تُعد جيدة وفق معايير التقييم المتبعة [21] . ويمكن تفسير ذلك بزيادة التجمعات الجزيئية للصبغة على سطح الليف، مما يقلل من تأثير الإشعاع الضوئي ويحد من معدلات التحلل الضوئي. في المقابل، أظهرت نتائج الثباتية للاحتكاك، سواء الجاف أو الرطب، انخفاضًا عند التراكيز المرتفعة مقارنة بالتراكيز المنخفضة. ويُعزى ذلك إلى زيادة تراكم الصبغة على سطح الألياف وتكوّن طبقات أو تجمعات صبغية سطحية

لا تكون مرتبطة بالكامل بالبنية الداخلية لليف، مما يجعلها أكثر عرضة للإزالة الميكانيكية عند التعرض للاحتكاك. وتشير هذه النتائج إلى وجود توازن بين الحصول على شدة لونية مرتفعة والمحافظة على خصائص الثباتية الميكانيكية، الأمر الذي يجعل اختيار التركيز الأمثل للصبغة عاملًا مهمًا لتحقيق أفضل أداء صباغي. يبين الجدول (1) جميع قيم الخصائص اللونية وقيم الثباتية المدروسة عند التركيزين 0.5% و2% من صبغة الإنديغو.

جدول 1 :نتائج تأثير تركيز الإنديغو في الخواص اللونية والثباتية على الأقمشة القطنية المصبوغة كهركيميائياً بطريقة غير مباشرة.

تركيز العينة	L*	a*	b*	c*	h*	k/s	ΔE	الثبات للاحتكاك على المقياس الرمادي		الثبات للضوء	الثبات للغسيل على المقياس الرمادي	
								الجاف	الرطب		التلطيخ	تغير اللون
0.5%	42.24	−0.06	− 25.63	25.63	269.86	4.60	−	4/5	4/5	4	4/5	5
2%	19.34	4.85	− 21.92	22.45	282.48	15.68	23.71	3	2	5	4/5	5

دراسة تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة:

دُرس تأثير تركيز الهيدروكسيد بأخذ القياسات للعيّنات ذات التركيز الأعلى من الهيدروكسيد (17g/l) كحد أعلى والتركيز الأدنى من الهيدروكسيد (11g/l) كحد أدنى، يظهر ذلك في النتائج الواردة في الجدول (2). نلاحظ أن زيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم في حوض الصباغة أدت إلى انخفاض ملحوظ في قيمة شدة اللون(K/S) ، مما يشير إلى تراجع كمية الصبغة المثبتة على الألياف القطنية وانخفاض كفاءة الصباغة عند التراكيز القلوية المرتفعة. وقد تأكد هذا الاتجاه من

خلال قيم النصوع (L*) التي ازدادت مع زيادة تركيز القلوي، وهو ما يدل على أن اللون أصبح أفتح وأقل عمقًا مقارنةً بالعينات المصبوغة عند التراكيز القلوية المنخفضة والموضحة بالشكل(3).

الشكل 3: تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في عملية الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة



d e f g

باستخدام مسرى الغرافيت وبوجود معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) حيث يمثل
(d: 11g/l, e: 13 g/l, f:15 g/l, g:17g/l NaOH)

أما بالنسبة للإحداثيات اللونية، فقد بقيت قيم (b*) متقاربة نسبيًا بين العينات المختلفة، مما يدل على المحافظة على الطابع الأزرق المميز لصبغة الإنديغو. في المقابل، أظهرت قيم (a*) ازديادًا في الاتجاه السالب مع ارتفاع تركيز هيدروكسيد الصوديوم، مما يشير إلى انزياح طفيف للون نحو المنطقة الخضراء من الفضاء اللوني. كما سجلت قيمة التشبع اللوني (c*) انخفاضًا محدودًا عند التراكيز القلوية المرتفعة، وهو ما يتوافق مع انخفاض شدة اللون الناتجة عن تراجع كمية الصبغة الممتصة والمثبتة على الألياف .وأظهرت قيمة فرق اللون الكلي (ΔE = 7.52) وجود اختلاف لوني واضح بين العينات المدروسة يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة، مما يؤكد التأثير المباشر لتركيز هيدروكسيد الصوديوم في المظهر اللوني النهائي للأقمشة المصبوغة. وفيما يتعلق بخواص الثباتية، فقد أظهرت العينات قيمًا متقاربة للثباتية تجاه الغسيل والاحتكاك الجاف والرطب، مما يدل على أن تغير قلوية الوسط ضمن المجال المدروس لم يؤثر بصورة

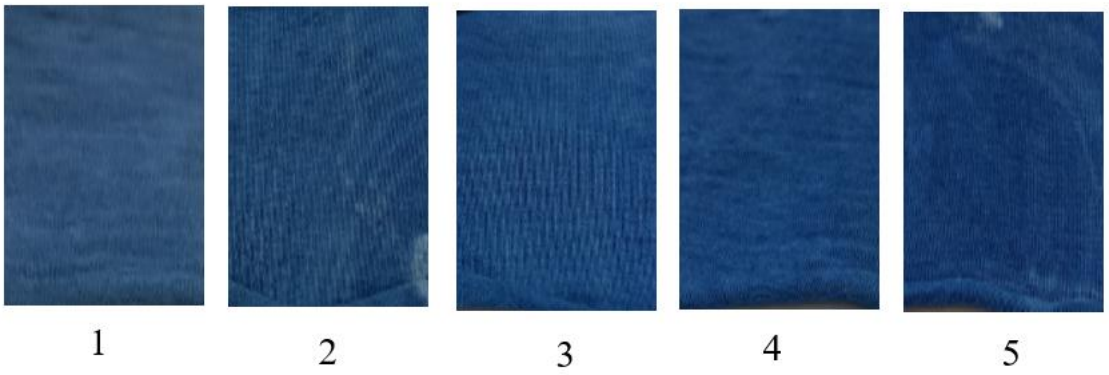
ملحوظة في مقاومة الصبغة للإزالة الميكانيكية أو للغسيل. في المقابل، لوحظ تحسن في ثباتية الضوء عند التراكيز القلوية الأعلى، إذ يمكن تفسير ذلك بأن زيادة تركيز هيدروكسيد الصوديوم تسهم في إزالة الجزيئات الصبغية السطحية ضعيفة التثبيت أو تساعد على إعادة ترتيب جزيئات الصبغة داخل البنية الليفية بصورة أكثر استقرارًا، الأمر الذي يرفع من مقاومتها لعمليات التحلل الضوئي ويعزز ثباتها تجاه التعرض للإشعاع الضوئي. كما أن القلوية المرتفعة جدًا قد تزيد من ذوبانية الليوكو–إنديغو وتقلل من ترسبه وإعادة أكسدته داخل الليف، مما يخفض كمية الصبغة المثبتة وبالتالي تنخفض قيمة K/S .

جدول 2: نتائج تأثير كمية هيدروكسيد الصوديوم في الخواص اللونية والثباتية على الأقمشة القطنية المصبوغة كهركيميائياً بطريقة غير مباشرة.

كمية NaOH	L*	a*	b*	c*	h*	k/s	ΔE	الثبات للاحتكاك على المقياس الرمادي		الثبات للضوء	الثبات للغسيل على المقياس الرمادي	
								الجاف	الرطب		التلطيخ	تغير اللون
11g/l	42.69	0.96	−29.97	29.98	271.83	4.92	−	4/5	4/5	2	4/5	5
17g/l	50.11	−0.19	−29.49	29.49	269.63	4.05	7.52	4/5	4/5	4	4/5	5

دراسة قابلية إعادة تدوير حمام الصباغة:

أظهرت نتائج الجدول (3) الذي يقارن بين نتائج الدورة الأولى كبداية والدورة الخامسة كنهاية، أن إعادة استخدام حمام الصباغة خلال خمس دورات متتالية لم تؤدِّ إلى انخفاض كفاءة الصباغة، بل على العكس لوحظ ازدياد تدريجي في شدة اللون، وهو ما انعكس في ارتفاع قيم (K/S) وانخفاض قيم النصوع (L*) عند الانتقال من الدورة الأولى إلى الدورة الخامسة. كما دعمت قيم فرق اللون الكلي (ΔE) هذه الملاحظة، حيث أشارت إلى وجود تغيرات لونية واضحة يمكن تمييزها بالعين المجردة بين العينات الناتجة عن الدورات المختلفة. موضحة بالشكل (4) .



الشكل 4: تأثير إعادة تدوير حمام الصباغة على المظهر اللوني للأقمشة القطنية المصبوغة بالإنديغو باستخدام الصباغة الكهركيميائية غير المباشرة باستخدام مسرى الغرافيت وبوجود معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين(TEA–Fe) حيث تمثل الأرقام من 1 إلى 5 عمليات الصباغة من الدورة الأولى إلى الدورة الخامسة على التوالي.

ويمكن تفسير هذا السلوك ببقاء كميات ضئيلة من صبغة الإنديغو في الحمام الصباغي بعد عمليات الأكسدة والترشيح المتعاقبة، مما يؤدي إلى تراكم تدريجي للصبغة في الوسط الصباغي وزيادة كمية الصبغة المترسبة على الألياف القطنية في الدورات اللاحقة. ونتيجة لذلك ازداد عمق اللون وشدته مع استمرار إعادة استخدام الحمام الصباغي. أما فيما يتعلق بخواص الثباتية، فقد أظهرت نتائج الغسيل والاحتكاك الجاف والرطب قيمًا متقاربة في جميع الدورات، مما يدل على احتفاظ العينات بمقاومتها للإزالة الميكانيكية ولعمليات الغسيل رغم تكرار استخدام الحمام الصباغي. في المقابل، لوحظ انخفاض تدريجي في ثباتية الضوء، حيث تراجعت من الدرجة (4) في الدورة الأولى إلى الدرجة (2) في الدورة الخامسة. ويُعزى ذلك إلى ازدياد تراكم جزيئات الصبغة على سطح الألياف خلال الدورات المتتالية، بحيث تصبح نسبة أكبر من الصبغة موجودة على السطح الخارجي للألياف أو مرتبطة بروابط أضعف مقارنة بالصبغة المترسبة داخل البنية الليفية، مما يجعلها أكثر عرضة للتحلل الضوئي عند التعرض للإشعاع الضوئي لفترات طويلة. تشير هذه النتائج إلى أن نظام الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر باستخدام معقد TEA–Fe يمتلك قابلية جيدة لإعادة الاستخدام، إذ حافظ الحمام الصباغي على كفاءته خلال خمس دورات متتالية، مع بقاء خصائص الثباتية للغسيل والاحتكاك ضمن مستويات مقبولة، رغم الانخفاض الملحوظ في ثباتية الضوء عند عدد الدورات المرتفع.

جدول 3 :نتائج تأثير إعادة تدوير حمام الصباغة على الخواص اللونية والثباتية على الأقمشة القطنية المصبوغة كهركيميائياً بطريقة غير مباشرة.

رقم الدورة	L*	a*	b*	c*	h*	k/s	ΔE	الثبات للاحتكاك على المقياس الرمادي		الثبات للضوء	الثبات للغسيل على المقياس الرمادي	
								الجاف	الرطب		التلطيخ	تغير اللون
الدورة الأولى	42.24	−0.06	−25.63	25.63	269.86	4.60	−	4/5	4	4	4/5	5
الدورة الخامسة	40.41	0.80	−29.40	29.41	271.55	7.36	4.27	4/5	4/5	2	4/5	5

عند مقارنة النتائج الحالية مع ما ورد في الأدبيات، يتبين أن ديثيونيت الصوديوم لا يزال عامل إرجاع فعالًا للإنديغو، وقد أظهرت الدراسات المنشورة قدرته على تحقيق قيم جيدة من الشدة اللونية وثباتية عند 7.41 تصل إلى k/sمناسبة للأقمشة القطنية. فعلى سبيل المثال، سجلت إحدى الدراسات قيم ، في حين تُظهر الدراسة الحالية أن نظام الإرجاع الكهروكيميائي غير [22]استخدام ديثيونيت الصوديوم من 4.60 عند K/S يمكن أن يعطي شدة لونية مرتفعة، إذ ارتفعت قيمة Fe–TEA المباشر باستخدام ،ومع ذلك، لا ينبغي تفسير هذه القيم على % تركيز 0.5% من الإنديغو إلى 15.68 عند تركيز 2 أنها مقارنة مباشرة للأداء، بسبب الاختلاف في ظروف الإرجاع والصباغة بين الدراسات. وتكمن أهمية النظام المقترح في استبدال عامل الاختزال الكيميائي بمصدر إلكترونات كهروكيميائي وإمكانية إعادة استخدام حمام الصباغة.

دراسة استهلاك الطاقة الكهربائية:

تم تقدير استهلاك الطاقة الكهربائية لعملية الاختزال الكهروكيميائي غير المباشر للنيلي اعتمادًا على شروط التشغيل الفعلية المستخدمة في الدراسة. أُجريت عملية الاختزال عند جهد ثابت قدره (12V) لمدة 20 دقيقة، بينما تراوحت شدة التيار المسجلة بين (13mA−18) وحُسبت الطاقة الكهربائية المستهلكة باستخدام العلاقة:

$$E = VIt$$

حيث تمثل E الطاقة الكهربائية المستهلكة وتقدر (Wh)، V الجهد المطبق بالفولت(v)، I شدة التيار بالأمبير(A)، t زمن التحليل الكهربائي بالساعة(h) [23].

وبناءً على ذلك، تراوحت الطاقة المستهلكة خلال عملية الاختزال الواحدة بين (0.052 Wh و0.072)، عند شدة تيار (13mA−18) ، على التوالي. وتشير هذه القيم إلى أن عملية الاختزال الكهروكيميائي تتطلب كمية منخفضة نسبيًا من الطاقة الكهربائية على المستوى المخبري. ومع ذلك، فإن تقييم الكفاءة الطاقية وإمكانية التطبيق الصناعي يتطلب دراسة استهلاك الطاقة بالنسبة إلى وحدة إنتاج محددة، مثل كمية النيلي المختزل أو كتلة القماش المصبوغ، إضافة إلى دراسة تأثير حجم الحمام، ومساحة الأقطاب، وكثافة التيار، ومعدل الإنتاج عند التوسع في الحجم. لذلك، تمثل القيم الحالية تقديرًا لاستهلاك الطاقة في النظام المخبري، ولا يمكن تعميمها مباشرة على العمليات الصناعية.

الاستنتاجات:

أظهرت نتائج الدراسة إمكانية تطبيق الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر لصبغة الإنديغو باستخدام معقد الحديد–ثلاثي الإيثانول أمين (TEA–Fe) ومسرى الغرافيت كبديل واعد للطرائق التقليدية المعتمدة على العوامل المرجعة الكبريتية. وقد بينت النتائج ما يلي:

1. أدى زيادة تركيز صبغة الإنديغو من 0.5% إلى 2% (على أساس وزن القماش) إلى زيادة ملحوظة في شدة اللون (K/S) وانخفاض قيم النصوع(L*) ، مما يشير إلى الحصول على درجات لونية أغمق وأكثر عمقاً. كما تحسنت ثباتية الضوء عند التركيز الأعلى، في حين انخفضت ثباتية الاحتكاك نتيجة ازدياد التراكم السطحي للصبغة على الألياف.
2. أدى ارتفاع القلوية إلى انخفاض شدة اللون المكتسب مع المحافظة على ثباتية الغسيل والاحتكاك، في حين أظهرت العينات المصبوغة عند القيم الأعلى من هيدروكسيد الصوديوم تحسناً في ثباتية الضوء.
3. أظهرت تجارب إعادة تدوير حمام الصباغة أن نظام الإرجاع الكهركيميائي المستخدم يمتلك قابلية جيدة لإعادة الاستخدام، حيث أمكن إعادة استخدام الحمام الصباغي خمس مرات متتالية مع المحافظة على فعالية عملية الصباغة. كما بينت النتائج زيادة تدريجية في شدة اللون نتيجة تراكم كميات ضئيلة من الصبغة في الحمام المعاد تدويره، مع بقاء ثباتية الغسيل والاحتكاك ضمن حدود مقبولة.
4. تؤكد النتائج أن الإرجاع الكهركيميائي غير المباشر يمثل تقنية صديقة للبيئة وقابلة للتطبيق، لما يتميز به من تقليل الاعتماد على المواد المرجعة التقليدية الملوثة وإمكانية إعادة استخدام الوسط الصباغي لعدة دورات.

المراجع: Reference

1-Abdelileh M, Ticha MB, Meksi N, Dhaouadi H. An environmentally friendly indigo dyeing process using iron (II) gluconate as a reducing agent: Original scientific paper. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 2025 Apr 9;31(2):139-49.

2-Jahan R, Arju SN, Nahar K. A new approach to eco-friendly dyeing of cotton fabric with vat dyes using plant extract as natural reducing agents. Progress in color, colorants and coatings. 2023 Feb 1;16(1):83-96.

3-Behary N, Volle N. Durable textile dyeing/printing using natural indigo dyes and leaves, and Mayan-inspired blue indigo pigments. Colorants. 2025 Jan 14;4(1):2.

4-Shrwardi MH, Das SC, Al Mamun MA. A green approach of vat dyeing of cotton fabric with natural reducing agents. Heliyon. 2023 Sep 1;9(9).

5-Han, G. H. et al. Bio-indigo production in two different fermentation systems using recombinant Escherichia coli cells harboring a flavin-containing monooxygenase gene (fmo). Process Biochem 46, 788–791 (2011).

6-Mohtashim Q, Farooq S, Asim F. Investigation of process parameters for eco-friendly indigo dyeing of cotton fabric with reducing sugars. Pigment & Resin Technology. 2025 Feb 21;54(3):355-64.

7-ZHANG X, DAI Y, YANG X. Application of complex green reducing agents in indigo dyeing. Journal of Donghua University (English Edition). 2024;41(2):156.

8-NAKPATHOM M, SOMBOON B, NARUMOL N, MONGKHOLRATTANASIT R, CHITICHOTPANYA P, VUTHIGANOND N. Optimization of indigo dyeing on modal fabrics using thiourea dioxide as an environmentally friendly reducing agent. Journal of Metals, Materials and Minerals. 2025 Aug 26;35(3):e2345-.

9 -Saikhao, L., Setthayanond, J., Karpkird, T., Bechtold, T. & Suwanruji, P. Green reducing agents for indigo dyeing on cotton fabrics. Journal of Cleaner Production 197, 106–113 (2018).

10-Roessler, A. & Jin, X. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. Dyes Pigments 59,223–235 (2003).

11-Bechtold T, Pham T. Production scale test for indirect cathodic reduction of indigo opens a route for greener denim. Sustainable Materials and Technologies. 2023 Sep 1;37:e00699.

12-Bechtold, T., Turcanu, A. & Schrott, W. Dyeing behaviour of hydrogenated indigo in electrochemically reduced dyebaths. ColorTechnol 124, 324–330 (2008).

13-Roessler, A., Crettenand, D., Dossenbach, O., Marte, W. & Rys, P. Direct electrochemical reduction of indigo. Electrochim Acta 47,1989–1995 (2002).

14 -Roessler, A., Dossenbach, O., Marte, W. & Rys, P. Direct electrochemical reduction of indigo: process optimization and scale-up in a flow cell. J Appl Electrochem 32, 647–651 (2002).

15 -Turcanu A, Fitz-Binder C, Bechtold T. Indirect cathodic reduction of dispersed CI Vat Blue 1 (indigo) by dihydroxy-9, 10-anthraquinones in cyclic voltammetry experiments. Journal of electroanalytical chemistry. 2011 May 1;654(1-2):29-37.

16-Bechtold T, Aguilo-Aguayo N, Pham T. Cathodic reduction of 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone (lawsone) to generate 1, 2, 4-trihydroxynaphthalene as regenerable reducing agent for dispersed indigo. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024 Jan 1;952:117989.

17-Xu YH, Li HF, Chu CP, Huang P, Ma CA. Indirect electrochemical reduction of indigo on carbon felt: process optimization and reaction mechanism. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014 Jul 2;53(26):10637-43.

18-Bechtold T, Turcanu A. Fe3+--gluconate and Ca2+-Fe3+--gluconate complexes as mediators for indirect cathodic reduction of vat dyes–Cyclic voltammetry and batch electrolysis experiments. Journal of applied electrochemistry. 2004 Dec;34(12):1221-7.

19-Yi C, Tan X, Bie B, Ma H, Yi H. Practical and environment-friendly indirect electrochemical reduction of indigo and dyeing. Scientific reports. 2020 Mar 18;10(1):4927.

20-Kulandainathan MA, Muthukumaran A, Patil K, Chavan RB. Potentiostatic studies on indirect electrochemical reduction of vat dyes. Dyes and pigments. 2007 Jan 1;73(1):47-54.

21-Broadbent AD. Basic principles of textile coloration. Bradford, UK: Society of Dyers and Colorists; 2001.

22- Saikhao L, Setthayanond J, Karpkird T, Suwanruji P. Comparison of sodium dithionite and glucose as a reducing agent for natural indigo dyeing on cotton fabrics. InMATEC Web of Conferences 2017 Nov 29 (Vol. 108, p. 03001). EDP Sciences.

23- Abdelileh M, Manian AP, Rhomberg D, Ticha MB, Meksi N, Aguiló-Aguayo N, Bechtold T. Calcium-iron-D-gluconate complexes for the indirect cathodic reduction of indigo in denim dyeing: A greener alternative to non-regenerable chemicals. Journal of Cleaner Production. 2020 Sep 1;266:121753.