Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Cilt 36, Sayı 3, 2020

Erciyes University
Journal of Institue Of Science and Technology
Volume 36, Issue 3, 2020

Barut Ağacı Kabuğu'nun (*Rhamnus Frangula L.*) Bazı Tekstil Materyallerini Boyayabilme Özelliklerinin Araştırılması

Hüseyin Benli[1]*

*[1]Kayseri Üniversitesi Mustafa Çıkrıkçıoğlu M.Y.O. Kimya ve Kimyasal işleme Teknolojileri Bölümü,KAYSERİ

(Alınış / Received: 08.07.2020, Kabul / Accepted: 19.11.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2020)

Anahtar Kelimeler
Barut ağacı kabuğu,
Rhamnus Frangula,
Emodin,
Antrakinon,
Boyama

Öz: Barut ağacı kabuğu (BAK) çoğunlukla bağırsak florasının düzenlenmesinde, kesik ve yaralarda tonik olarak geleneksel tıpta ve eczacılıkta sıkça kullanılan doğal bir bitkisel kaynaktır ve son yıllarda yapılan araştırmalarda anti-kanserojen, anti-oksidan, anti-bakteriyel gibi birçok özelliklerinin de olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, BAK'ın doğal bir boyarmadde kaynağı olup olamayacağını test etmek için en önemli tekstil malzemelerinden biri olan pamuklu ve yünlü kumaşların boyama özellikleri araştırılmıştır. Boyama işlemleri hem mordansız (metal tuzu kullanılmadan) hem de 4 farklı metal tuzu ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyamalar laboratuvar şartlarında HT makinada 100˚C'de 60 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Mordanlı yapılan çalışmalarda birlikte mordanlama yöntemi kullanılmıştır. Boyamalardan sonra elde edilen numunelere yıkama, sürtme, ter ve ışık haslık testleri uygulanmıştır. CIE *L*a*b** ve *K/S* değerleri Konica Minolta 3600d spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. BAK'a ait çözeltinin UV görünür bölge spektrumu VWR spektrofotometre 3100PC ve FTIR spektrumu ise Perkin Elmer 400 spektrometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Boyama renk verimleri ve diğer test sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Barut ağacı kabuğunun selülozik ve protein esaslı tekstil materyallerini renklendirebileceği tespit edilmiş olup bu bitkisel kaynağın doğal bir boyarmadde kaynağı olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

The Dyeing Properties of Frangula Bark (*Rhamnus Frangula L.*) On the Some Textile Materials

Keywords
Frangula Bark,
Rhamnus Frangula,
Emodin,
Anthraquinone,
Dyeing

Abstract: Frangula bark is a natural herbal resource commonly used in traditional medicine as a tonic for the regulation of intestinal flora, cuts and wounds, and it has been found that anti-carcinogen, anti-oxidant and anti-bacterial properties have been used in recent years. This study was conducted on the dyeing properties of cotton and wool fabrics which are the most used textile materials of Frangula bark as a source of natural dyestuff. The dyeing processes were carried out both without mordant and using 4 different metal salts ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$). The dyeing was carried out on HT machine at 100˚C for 60 minutes under laboratory conditions. Simultaneously mordanting method was used in the studies using mordant agents. After dyeing, washing, rubbing, perspiration and light fastness tests were applied to the samples obtained. CIE *L*a*b** and *K/S* values were collected using Konica Minolta 3600d spectrophotometer. The UV visible region spectrum of BAK solutions was determined by VWR spectrophotometer 3100PC and FTIR spectrum by Perkin Elmer 400 spectrometer. The dyeing and other test results, it is predicted that Frangula bark can color cellulosic and protein-based textile materials and this plant source could be a natural source of dyes.

*İlgili Yazar, email: hbenli@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Doğal boyalar yaygın olarak tekstil, gıda, ilaç ve kozmetik sanayinde kullanım alanı bulmuş olup, aynı zamanda az miktarda da olsa kâğıt, deri, ayakkabı parlatma, ağaç, mum, bambu gibi maddelerin de renklendirilmesinde

kullanılmaktadır. 1856 yılında William Henry Perkin tarafından mauvein'nin sentezi ve böylece sentetik boyarmaddelerin ticarileşmesiyle birlikte doğal boyarmaddelerin kullanılmaları azalmıştır [1].

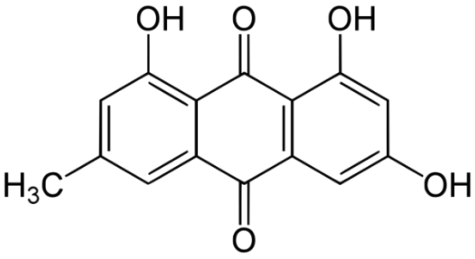
Tekstil işletmelerinin özellikle boya terbiye bölümlerinde çok miktarda kimyasal esaslı, insan vücuduna zararlı, alerjik ve toksik atıkları olan sentetik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Sentetik boyarmaddeler çok iyi performans göstermelerine rağmen, son yılarda çok sayıda çalışmada bu boyarmaddelere alternatif olabilecek geniş uygulama alanı olan, çevre dostu, antialerjik, toksik olmayan boyarmaddeler [2] ile tekstil materyallerinin renklendirilmesi çabalarına rastlamak mümkündür. Bu çabalardan biri belki de en önemlisi sentetik boyarmaddelerin yaygınlaşmasıyla birlikte önemlerini kaybeden doğal boyarmaddelerin yeniden gün yüzüne çıkartılması ve yaygınlaştırılması çabalarıdır. Halihazırda bilinen doğal boyarmaddeler bitkisel, hayvansal ve mineral [3] esaslı olup bunlardan en çok tercih edilen boyarmadde grubu ise bitkisel kökenli [4] doğal boyarmaddelerdir. Günümüzde bilinen çok sayıda bitkisel esaslı boyarmadde vardır. Genellikle bitkilerin kök, sap, dal, yaprak, kabuk, çiçek, çekirdek, meyve gibi çok farklı bölgelerinden yararlanılmaktadır [5, 6]. Bitkilerde yaygın olarak bulunan ve ikincil metabolizma ürünü olarak ifade edilen fenolik bileşikler; fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar [7]. Bu yapılardan en önemli olanı antosiyanin olarak da bilinen flavonoidler olup bu yapıların bitkilerin renkleri ile ilişkili ve sorumlu oldukları ve özellikle de birçok bitkideki kırmızı, mavi ve mor renklerin üretilmesinden sorumlu oldukları bildirilmiştir. Bitkiler bulundukları çevrede don, kuraklık, fungal/mikrobiyal faaliyetler ve en önemlisi de UV radyasyon gibi dış etkenlere maruz kalmaktadırlar. Bitkiler, bu tür dış etkenlere karşı kendilerini korumak için bünyelerinde flavonoidleri üretmektedir [8]. Bu nedenle, bitkisel esaslı doğal boyarmadde kaynaklarının son yılarda tekstil maddelerini boyayabilme kabiliyetlerinin [9-13] yanı sıra antimikrobiyal [14-18], antioksidan [19], antiviral [20], UV koruyuculuk [21, 22] gibi birçok özelliğinin de keşfedilmesiyle birlikte doğal boyarmaddeler kullanılarak tekstil materyali sadece renklendirilmekle kalmamış aynı zamanda yukarıda sayılan özelliklerin de aktarılmasıyla birlikte tekstil yüzeyine artı bir katma değer kazandırılmıştır. Bu bağlamda son zamanlarda yapılan araştırmalara verilebilecek bazı örnekler şunlardır. Meyan kökü (*Glycyrrhiza glabra L.*) bitkisi [23], Ebegümeci bitkisi [24], Altın otu (*Helichrysum Arenarium*) [25] gibi bitkisel kaynaklar kullanılarak yünlü kumaşların renklendirilebileceği bildiren yenilikçi yaklaşımlarla ilgili araştırmalara sıklıkla rastlamak mümkündür.

Bu çalışmada ise, daha çok tıbbi özellikleri ön plana çıkmış olan Barut ağacı kabuklarının (BAK) (Şekil 1 (a)) boyama özellikleri araştırılmıştır. Geleneksel tıpta çok kullanılan *Rhamnus fangula L.* olarak da bilinen Barut ağacı kabuklarında çok miktarda Emodin (Şekil 1 (b)) [26-33] adı verilen antrakinon esaslı aromatik hidrokarbon ve benzeri yapılar (chrysophanol, physcione) bulunmaktadır. Antrakinonlar doğada hem serbest hem de glikozitleri şeklinde yaygın olarak bulunabilmektedir [27]. Antrakinonlar, bazı doğal kaynaklarda bol miktarda bulunan bir bileşik olup özellikle bakteri, mantar, bitki ve bazı hayvanlarda görülmektedir. Bitkiler sınıfında yaklaşık 200 farklı bileşiğin olduğu ve bunların bitkilerin köklerinde, çiçeklerinde ve meyvelerinde bulundukları bildirilmiştir [30]. Doğal antrakinonlar 1,3,8-trihidroksi-6-metilanthrakinonun türevleri olup aynı zamanda doğal fenolik bileşikler grubunun da bir üyesidir [31]. Polifenolik gruplardan biri olan Antrakinonları içeren bitki özütleri, geniş terapötik ve farmakolojik etkileri nedeniyle gıda, kozmetik ve farmasötikler için giderek daha fazla alanda kullanılmaktadır ve çeşitli hastalıklara (özellikle kardiyovasküler ve kanser) karşı potansiyel koruyucular olarak büyük ilgi görmektedir [29, 34]. Müshil olarak bilinen ve aynı zamanda katartik, depuratif ve idrar söktürücü aktiviteye sahip olan bitkinin bazı mantarlara karşıda antifungal bir etki gösterdiği bildirilmiştir [28]. BAK'ın yapısında bulunan Emodin'in antiviral [35], antimikrobiyal, antifungal [36, 28], antidiüretik [37, 38], anti-kanserojen [30, 39-43], gibi güçlü biyolojik etkilere sahip oldukları ve aynı zamanda beyin hasarına karşı beyni korumada önemli bir rol oynadığı da ayrıca bildirilmiştir [29].

Yukarıda da görüldüğü üzere BAK'ın geleneksel tıpta çok geniş bir kullanım alanı olabileceğine dair çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu çalışmada ise özellikle BAK'ın pamuk ve yün gibi farklı tekstil materyallerini boyayıp boyayamayacağı laboratuvar şartlarında test edilmiştir.



(a)



(b) Emodin (1,3,8-trihidroksi-6-metilanthrakinon)

Şekil 1. Barut ağacı kabuğu (a) ve bilinen en önemli kimyasal yapılardan biri olan Emodin (b)

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada doğal boyarmadde kaynağı olarak yerel marketten temin edilen kuru formda BAK kullanılmıştır. Kabuklar kullanılmadan önce değirmende (Waring) öğütülerek toz haline getirilmiştir. Denemelerde 250 g/m^2 ağırlığında %100 dokuma pamuklu kumaş, 40/1 numara pamuk iplik ve 250 g/m^2 ağırlığında dokuma yünlü kumaş kullanılmıştır. Dokuma kumaşlar ve iplik boyanmadan önce Tablo 1'de verilen ön terbiye işlemi [44] yapıldıktan sonra boyama işleminde kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan α-amilaz, ıslatıcı, NaOH, Na_2CO_3, $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ kimyasallar analitik saflıktadır.

Tablo 1. Geleneksel ön terbiye işlem prosedürü

Materyal	Ön Terbiye İşlemi	Kimyasallar	Miktar	Banyo Oranı	pH	Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)
	Haşıl sökme	α-amilaz Non-iyonik ıslatıcı	5 g/L 1 g/L	1:20	6	60	60
Pamuk kumaş/ İplik	Pişirme	NaOH Na_2CO_3 Non-iyonik ıslatıcı	5 g/L 2 g/L 5 ml/L	1:20	10.5–11	95	60
	Ağartma	H_2O_2 (%35) NaOH Stabilizatör	5 ml/L 1 gr/L 1 ml/L	1:20	9-10.5	95	60
Yün kumaş	Yıkama	Non-iyonik ıslatıcı	1 g/L	1:20	6-7	50	10

2.2. Metot

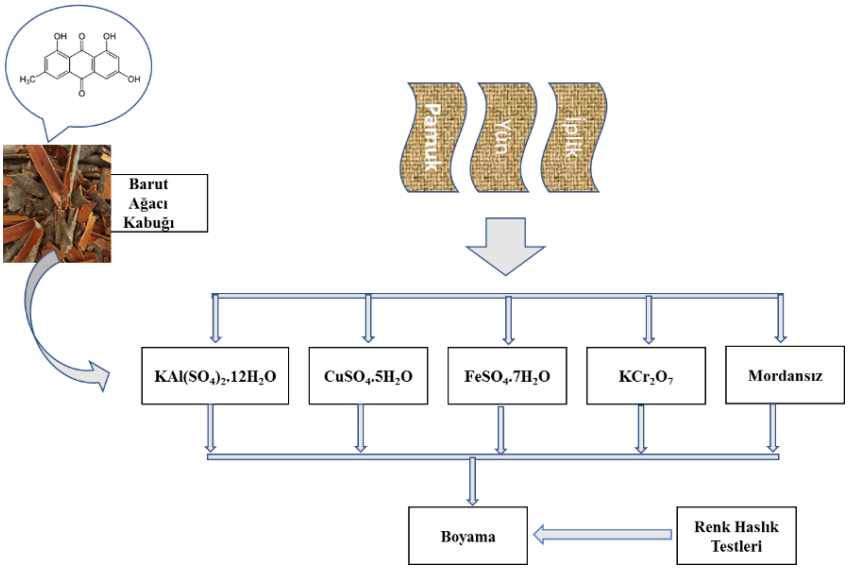
Boyanacak tekstil yüzeylerini boyamaya hazır hale getirmek için boyama işlemlerine geçilmeden önce numunelere Tablo 1'de gösterilen ön terbiye işlemleri uygulanmıştır. Dokuma pamuklu kumaşın yapısında bulunan haşıl maddesinin uzaklaştırılması için haşıl sökme işlemi yapıldıktan sonra iyot/potasyum iyodür çözeltisi kullanılarak haşıl sökülme oranı test edilmiştir. Nişasta maddesinin iyot çözeltisi ile yapmış olduğu reaksiyon sonucu ortaya çıkan sonuç için Tegewa violet skalası kullanılarak değerlendirme yapılmıştır. Aynı zamanda pamuklu kumaşlar için önemli olan ve pamuğun doğasından gelen yağları, vaksları vb. yapıları uzaklaştırmak için yapılan pişirme işleminin sonunda kumaşın sahip olduğu su emme yeteneğini test etmek için dikey hidrofilite testi uygulanmıştır [45]. Ayrıca, ağartma sonrasında ise kumaşların ulaşmış olduğu beyazlık derecesi Konica Minolta 3600d Model spektrofotometrede Stensby formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Pamuk iplik için Tablo 1'de gösterilen ağartma işlemi ve yünlü kumaş için ise yıkama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonunda iplik ve kumaş numuneleri oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.2.1. Birlikte Mordanlama Yöntemi

Bu çalışmada birlikte mordanlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde boyarmadde kaynağı, boyanacak materyal ve kullanılacak metal tuzu birlikte aynı banyo içinde işleme tabi tutulmaktadır. Mordan maddeleri boyanacak materyal ağırlığı üzerinden şap için %20 diğerleri için ise %3 konsantrasyonda $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$ ve $K_2Cr_2O_7$ [2, 6] olacak şekilde kullanılmıştır.

2.2.2. Boyama Yöntemi

Boyama denemeleri hem mordan maddesi kullanılmadan hem de 4 farklı mordan maddesi [5] kullanılarak yapılmıştır. Krom ve bakır tuzu gibi bazı metal tuzlarının kullanılması pek önerilmese de çalışmanın bütünsel olarak bu tür metaller ile nasıl bir renk elde edilebileceğinin görülmesi açısından ilgili tuzlarla çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda birlikte mordanlama yöntemi kullanıldığı için aynı boyama banyosunda boyanacak materyal, metal tuzu ve boyarmadde kaynağı birlikte kullanılmıştır. Tüm boyama denemelerinde kullanılan boyarmadde kaynağı miktarı boyanacak materyalin ağırlığına eşit olacak şekilde ayarlanmıştır. Yani 1:1 (materyal/BAK) olacak şekilde denemeler planlanmış ve uygulanmıştır. Yapılan denemeler için özet şablon Şekil 2'de sunulmuştur. Tüm boyama denemeleri laboratuvar tipi HT boyama makinasında gerçekleştirilmiştir. Boyama işlemlerinde flotte oran 1/40 olarak hesaplanmıştır. Boyamaya oda sıcaklığında başlanmış olup, 1,5 °C/dk ısıtma hızı ile 100°C'ye ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta 1 saat boyama işlemine devam edilmiş ve sonra banyo boşaltılarak yıkama/durulama işlemine geçilmiştir. Taşmalı yıkama-ılık yıkama-sabunlu yıkama (100°C'de 1 g/lt non-iyonik yıkama maddesi)-sıcak yıkama-soğuk yıkama-kurutma adımları ile yıkama işlemleri sona erdirilmiştir.



Şekil 2. Tüm denemeler için hazırlanmış şematik deney planı

2.2.3. CIE *L*a*b** Renk ölçümleri

Boyanmış tüm denemelerin CIE *L*a*b** değerleri Konica Minolta 3600d Model spektrofotometre *L*, a*, b*, C** ve *h*° D65/10° ışık kaynağında hesaplanmıştır. *K/S* renk değerleri ise Kubelka-Munk denklemine (Denk.1) göre hesaplanmıştır [46]. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur.

$$K/S=(1-R)2/2R \quad (1)$$

Burada; K: absorbsiyon katsayısı; S: saçılma katsayısı; R:reflektans dır. CIE *L*a*b** renk uzayında, *L** açıklık ve koyuluğu; yani *L**=100 ise mükemmel beyazlığı, *L**=0 ise mükemmel siyahlığı ifade eder. *a**>0 ise kırmızılık, *a**<0 ise yeşillik; *b**>0 ise sarılık ve *b**<0 olması durumunda ise mavilik söz konusudur. Kırmızıdan sarıya doğru artış gösteren dönme açısı "*h*°" (derece cinsinden), rengin bir ölçüsüdür.

2.2.4. Renk Haslık Testleri

Tüm boyanmış renkli numuneler için ışık Haslığı [47], Yıkama Haslığı [48], Sürtme Haslığı [49] ve Ter Haslığı [50] test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3'de sunulmuştur.

2.2.4. UV-Vis Spektrofotometrik ölçümleri

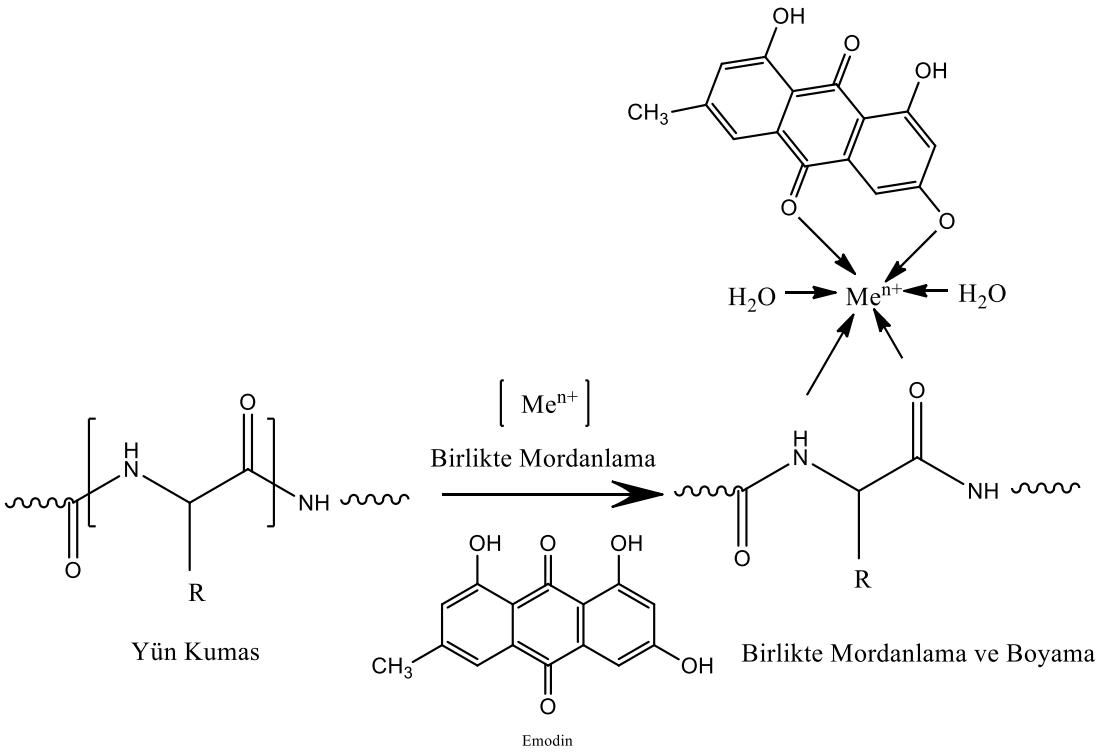
BAK'dan elde edilen sulu boyarmadde çözeltisi UV-3100PC spektrofotometri (VWR) cihazı ile UV-görünür bölge spektrumu 200-800 nm (1 nm step) aralığında tespit edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'de sunulmuştur.

2.2.5. FTIR ölçümleri

Boyarmadde kaynağı olarak kullanılan BAK'ın FTIR verileri Perkin Elmer 400 FT-IR spektrometre kullanılarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'de sunulmuştur.

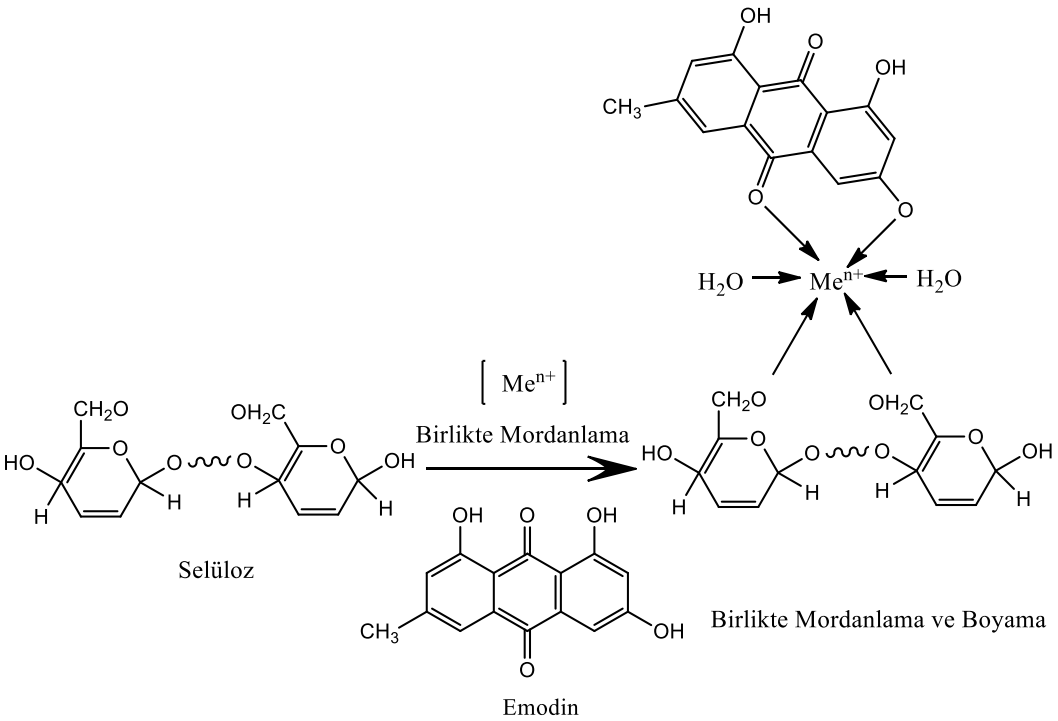
3. Bulgular

Selüloz esaslı pamuklu kumaşlar bünyesinde çok fazla miktarda yabancı madde içerir. Bunların uygun yöntemlerle uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada da özellikle pamuklu kumaşlara haşıl sökme, pişirme ve ağartma prosesleri uygulanarak homojen bir boyama yüzeyi elde edilmeye çalışılmıştır. Tablo 1'de sunulan ön terbiye işlemlerinin ilki haşıl sökmedir. Geleneksel Amilaz enzimi kullanılarak dokuma kumaşta bulunan nişasta esaslı haşıl maddeleri uzaklaştırılmıştır. İşlem sonunda sökülen haşıl miktarı daha önceden hazırlanmış I_2/KI çözeltisi kumaş üzerine damlatılarak meydana gelen renk değişiminin Tegewa violet (1-9) skalasındaki sayısal değeri tespit edilmiştir. İşlem sonunda elde edilen değer 5 dir. Yine haşıl sökme işlemi ile kumaşta meydana gelen hidrofilite değeri ise 7 (mm/90 saniye) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, kumaşta meydana gelen beyazlık değişimini ise 53,5 (Stensby) olduğu görülmüştür. Diğer bir işlem olan pişirme ile kumaşta meydana gelen haşıl sökülme, hidrofilite ve beyazlık değişimleri sırasıyla 6, 18 ve 58 olarak tespit edilmiştir. Ve son olarak ağartma işlemi ile birlikte kumaşta meydana gelen haşıl sökülme, hidrofilite ve beyazlık değişimleri sırasıyla 8, 23 ve 79,88 değerlerine ulaşmıştır. Boyanacak pamuklu bir dokuma kumaş için elde edilen bu değerler kabul edilebilir sınırlar dahilinde bulunmaktadır. Benzer sonuçlar önceki çalışmamızda da elde edilmiştir [44]. Pamuklu iplik için yalnızca pişirme ve ağartma işlemleri uygulanmıştır. Pişirme ve ağartma işlemleri sonunda beyazlık derecesi 55,5 ve 76,89 (Stensby), hidrofilite değeri ise 17 ve 25 (mm/90 saniye) olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, yünlü dokuma kumaş sadece yıkanmak suretiyle boyama işlemine hazır hale gelmişlerdir. Bu çalışmada boyarmadde kaynağı olarak kullanılan BAK'ın yapısında bulunan en önemli kimyasal yapılardan biri olan Emodin'in (Şekil 1 (b)) mordan maddesi ile yapmış olduğu kompleks bileşik Şekil 3'de sunulmuştur.



Şekil 3. Protein esaslı tekstil materyali için birlikte mordanlama ve boyama mekanizması

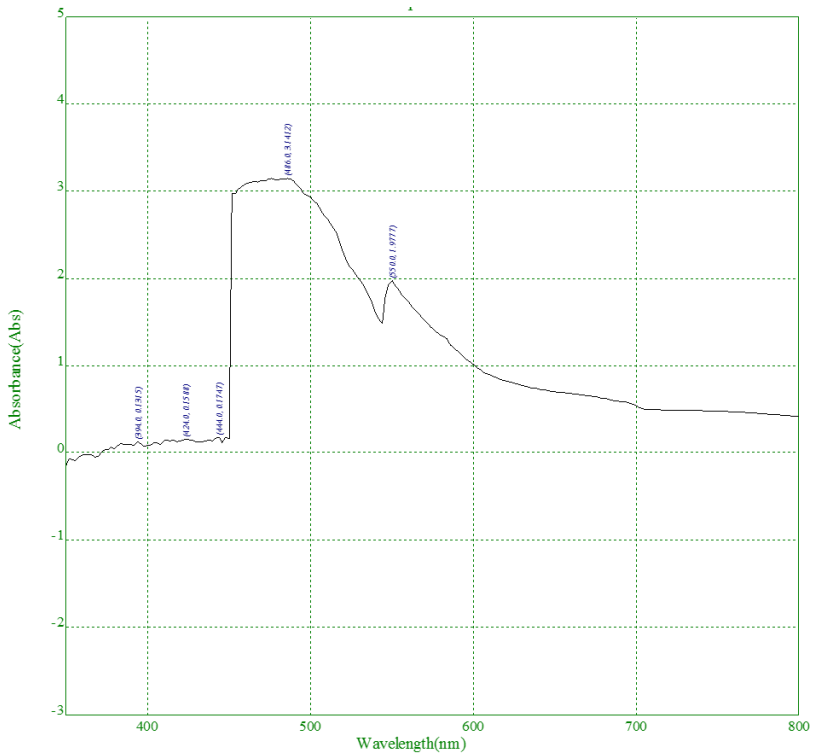
Birlikte mordanlama esasına göre yapılan işlem de esasen metal tuzu, boyarmadde kaynağı ve yünün aktif bölgeleri karmaşık bir ilişki içerisinde bulunarak, ısının da etkisiyle boyama işlemi gerçekleşmektedir. Benzer bir karmaşık yapılar zinciri Şekil 4'de gösterildiği gibi selüloz ile de gerçekleşmektedir. Genellikle boyarmadde ve materyal arasındaki bu bağlar H köprüleri üzerinden gerçekleştiği bildirilmektedir [51].



Şekil 4. Selüloz esaslı tekstil materyali için birlikte mordanlama ve boyama mekanizması

3.1. BAK'a ait UV-Vis Spektrofotometrik ölçümleri

Çalışmanın bu kısmında BAK'ın sulu ortamda ekstraksiyonu yapılarak çözeltisi elde edilmiştir. 1 gram öğütülmüş bitki 100 ml 90˚C su içerisinde 60 dakika bekletilip soğutulduktan sonra spektral ölçümler yapılmıştır. Elde edilen bu çözeltiden UV-görünür bölge spekturumu alınmıştır. Şekil 5'de görüldüğü üzere 486 ve 550 nm civarında iki pik ön plana çıkmıştır. 440 – 450 nm aralığında Emodin'e ait absorbsiyon piklerinin bulunduğu bildirilmiştir [52].

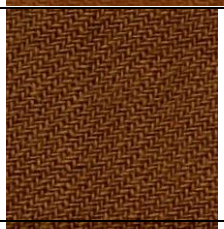
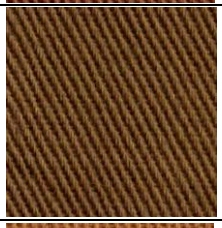
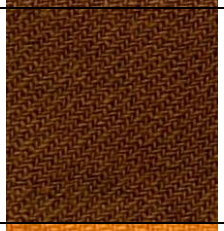
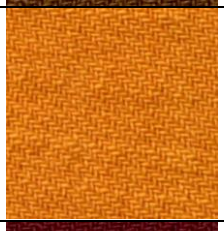
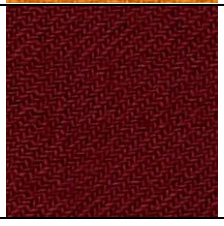


Şekil 5. BAK'ın UV-görünür bölge spektrumu

3.2. Boyanmış numunelere ait *K/S* ve CIE *L*a*b** değerleri

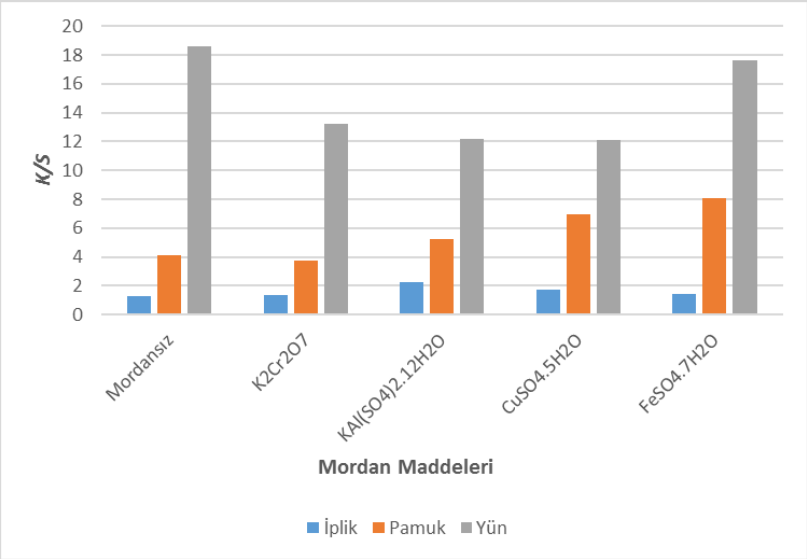
BAK'ın yapısında bulunan antrakinon esaslı yapılardan biri olan emodin ile tekstil maddelerinin çok farklı renkler ile renklendirilebileceği Tablo 1'de açıkça görülmektir. Ayrıca herhangi bir metal tuzu kullanılmadan da tekstil liflerinin renklendirilebilmesi olanağı çevre dostu üretim süreçlerinde de kullanılabileceğini net bir şekilde göstermektedir. Mordansız boyama olarak ifade edilebilen ve 1/1 ölçeklerinde (materyal ağırlığı/bitki ağırlığı) yapılan bu boyama ile ön terbiye işlemi görmüş olan iplik ve pamuklu dokuma kumaş pembe renk tonlarında, yünlü kumaş ise hardal rengine boyanabileceği görülmüştür. Boyarmadde kaynağı olarak kullanılan BAK miktarı artırılarak daha koyu tonda, azaltılarak daha açık tonlarda renkler elde edilebilecektir. Metal tuzu kullanılarak yapılan çalışmalarda ise çok daha farklı renk tonları elde edilmiştir. Bakır iyonları ile yapılan denemelerden iplik açık bej, pamuk ve yün ise bakır sarısı renklere boyanmışlardır. Demir iyonları kullanılması durumunda iplik açık bej, pamuk hâkî ve yün ise kahverengine boyanmıştır. Alüminyum iyonlarıyla yapılan denemelerde ise iplik sarı, pamuk koyu bej ve yün ise hardal sarısı renge boyanmıştır. Krom iyonları kullanıldığı zaman ise iplik açık kahverengi, pamuk koyu kahve ve yün ise bordo rengine boyanmıştır. Boyarmadde kaynağı olarak kullanılan BAK miktarı artırılarak daha koyu tonda, azaltılarak daha açık tonlarda renkler, aynı şekilde kullanılan metal tuzlarının miktarının artırılması veya azaltılması veya değiştirilmesi durumlarında da çok farklı renk tonlarının elde edilebileceği görülmektedir. Bitkisel boyarmadde kaynaklarının en ilginç ve güzel yanlarından biri de bu değişken yapıların aynı bitkisel kaynak kullanılarak gerçekleştirilebilmesidir. Bu durum doğal boyarmadde kullanan boyahaneleri için esnek ve pratik bir iş akışı anlamı da gelebilmektedir.

Tablo 1. Mordansız ve dört farklı mordan maddesi kullanılarak BAK ile boyanmış iplik/pamuk/yünden elde edilen renkler

Mordan Maddeleri	**Pamuk İplik**	**Pamuklu Kumaş**	**Yünlü Kumaş**
Mordansız			
$CuSO_4.5H_2O$			
$FeSO_4.7H_2O$			
$KAl(SO_4)_2.12H_2O$			
$K_2Cr_2O_7$			

Tablo 2'de sunulan boyanmış numunelerden elde edilen *K/S* değerleri (Şekil 6) incelendiğinde, en yüksek değer 18,62 ile mordansız boyanmış yün kumaşa ve en düşük değer ise 1,31 ile mordansız boyanmış iplik numunesine aittir. Genel olarak *K/S* değerleri incelendiğinde yünlü kumaşların değerleri daha yüksek iken, iplik numunelerinin değerleri ise daha düşük değerlerde görülmektedir. Yünlü kumaşlara ait değerlerin daha yüksek olmasının en önemli nedeni yünün kimyasal yapısında bulunan aktif uçların (-NH_2, -COOH, -OH gibi) çok farklılık göstermesinin neden olabileceği düşünülmektedir.

Renkler *L** açıklık-koyuluk açısından sonuçlar değerlendirildiğinde; 29,57 ile en koyu renk tonuna sahip olan krom iyonları ile mordanlanarak boyanmış yünlü kumaşa ait iken, en açık renk tonuna sahip olan numune ise 66,45 ile alüminyum iyonları ile mordanlanarak boyanmış iplik numunesinden elde edilmiştir. Genel olarak bakıldığında ise iplik numunelerinin daha açık renk tonlarına, yünlü kumaşların ise daha koyu renk tonlarına sahip oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 6. Boyanmış numuneler ait karşılaştırmalı *K/S* değerleri

CIE *L*a*b** renk uzayında kırmızı rengin bir göstergesi olan *a** değerleri incelendiğinde en yüksek *a** değeri 22,03 ile krom iyonları ile mordanlanarak boyanmış yünlü kumaş numunesine ait iken, en düşük *a** değeri ise 6,43 ile bakır iyonları ile mordanlanarak boyanmış iplik numunesine ait olduğu tespit edilmiştir.

Aynı şekilde CIE *L*a*b** renk uzayında sarı rengin bir göstergesi olan *b** değerleri incelendiğinde ise en yüksek 48,15 ile alüminyum iyonları ile mordanlanarak boyanmış yünlü kumaşa ait iken, en düşük *b** değeri ise 10,25 ile krom iyonları ile mordanlanarak boyanmış yünlü kumaştan elde edilmiştir.

Kroma (*C**) değerleri üzerinden sonuçlar incelendiğinde; en yüksek *C** değeri 50,42 ile alüminyum iyonları ile mordanlanarak boyanmış yünlü kumaş numunesinden elde edilirken, en düşük *C** değeri ise 13,66 ile demir iyonları ile mordanlanarak boyanmış iplik numunesinden elde edilmiştir.

Boyanmış numunelerin *h*˚ açıları bakımından sonuçları değerlendirildiğinde ise, en yüksek *h*˚ açısı 72,73˚ ile bakır iyonları ile mordanlanarak boyanmış yünlü kumaşa ait iken, en düşük *h*˚ açısı ise 48,63˚ ile demir iyonları ile mordanlanarak boyanmış pamuklu kumaş numunesi ait olduğu tespit edilmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde BAK ile boyanan ve farklı metal tuzları kullanılarak yapılan denemelerde kendi aralarında doğrudan bir ilişkinin varlığından söz etmek imkânsız gibi gözükmektedir. Çok fazla değişkenden dolayı elde edilebilecek renk tonlarının da önemli ölçüde değişeceği düşünülmektedir. Bu durum ise doğal boyamacılığı en önemli zaaflarından biri olarak görülebilir.

Tablo 2. Mordansız ve dört farklı mordan maddesi kullanılarak BAK ile boyanmış iplik/pamuk/yünden elde edilen CIE *L* a* b** renk ve *K/S* değerleri

	CIE *L* a* b**	**Mordansız**	**$KAl(SO_4)_2.12H_2O$**	**$CuSO_4.5H_2O$**	**$FeSO_4.7H_2O$**	**$K_2Cr_2O_7$**
Pamuk İplik	***K/S***	1,31	2,29	1,72	1,4	1,34
	L*	65,12	66,45	61,76	64,95	65,87
	a*	9,53	11,51	6,43	4,24	10,38
	b*	15,99	30,54	14,73	12,98	17,51
	C*	18,61	32,64	16,08	13,66	20,35
	h°	59,19	69,34	66,41	71,93	59,33
Pamuk Kumaş	***K/S***	4,15	5,22	6,97	8,09	3,73
	L*	48,12	50,01	40,47	40,03	49,61
	a*	9,73	9,92	15,17	7,37	14,4
	b*	14,28	23,44	17,22	17,44	16,68
	C*	17,28	25,45	22,95	18,94	22,03
	h°	55,74	67,06	48,63	67,09	49,21
Yün Kumaş	***K/S***	18,62	12,18	12,11	17,67	13,26
	L*	39,97	55,63	38,25	34,82	29,57
	a*	12,25	14,97	12,04	9,58	22,03
	b*	32,46	48,15	21,82	23,94	10,25
	C*	34,7	50,42	24,92	25,78	24,3
	h°	69,32	72,73	61,1	68,19	24,96

Boyanmış numunelere dört farklı haslık testi uygulanmıştır. Bunlar yıkama, sürtme, ter ve ışık haslık testleridir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 3'de sunulmuştur. Yıkama haslıkları açısından sonuçlar hem lekeleme hem de renk değişimi bakımından 4 – 5 puan aralığında tespit edilmiştir. Mordan maddesinin değişmesi yıkama haslık sonuçlarını olumsuz yönde etkilememiştir.

Tablo 3. Mordansız ve dört farklı mordan maddesi kullanılarak BAK ile boyanmış iplik/pamuk/yünün renk haslık değerleri

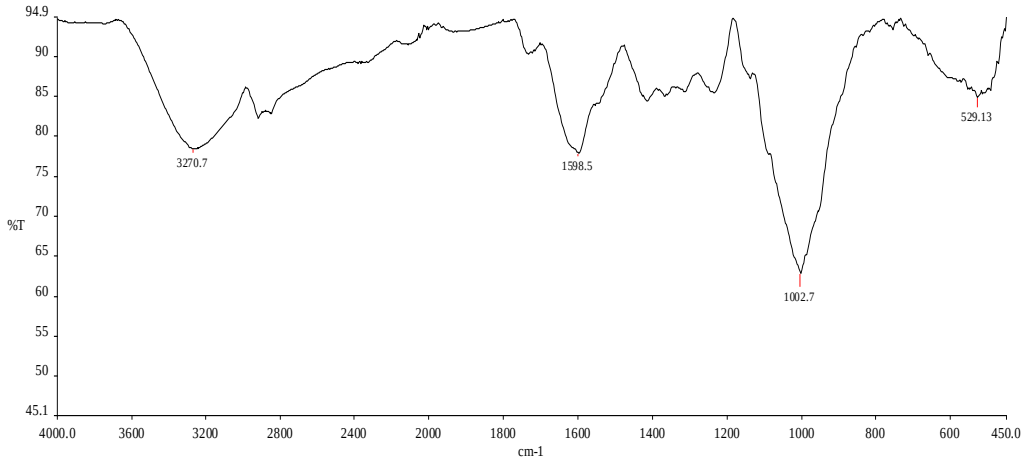
Materyal	**Mordan Tipi**	**Yıkama Haslığı**		**Sürtme Haslığı**		**Ter Haslığı**				**Işık Haslığı**
						Asidik		**Bazik**		
		L	**R**	**Y**	**K**	**L**	**R**	**L**	**R**	
Pamuk İplik	**Mordansız**	4	4/5	4	4/5	4	5	4/5	5	2
	$FeSO_4.7H_2O$	4	5	4/5	5	4/5	5	5	5	3
	$CuSO_4.5H_2O$	4	5	4	5	4/5	5	5	5	3
	$K_2Cr_2O_7$	4/5	5	4	5	5	5	5	5	3
	$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	4/5	5	4	5	5	5	4/5	5	3
Pamuk Kumaş	**Mordansız**	4/5	5	4	5	5	5	4/5	5	2
	$FeSO_4.7H_2O$	5	5	4/5	5	5	5	4/5	5	4
	$CuSO_4.5H_2O$	5	5	4/5	5	4/5	5	5	5	4
	$K_2Cr_2O_7$	4/5	5	5	5	4/5	5	4/5	5	3
	$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	5	5	5	5	5	5	5	5	2/3
Yün Kumaş	**Mordansız**	5	5	4/5	5	4/5	5	5	5	4
	$FeSO_4.7H_2O$	5	5	5	5	5	5	4/5	5	4
	$CuSO_4.5H_2O$	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	$K_2Cr_2O_7$	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	$KAl(SO_4)_2.12H_2O$	5	5	5	5	4/5	5	5	5	4

L: Lekeleme, R: Renk değişim, Y:Yaş, K:Kuru

Sürtme haslıkları açısından sonuçlar incelendiğinde gerek yaş ve gerekse kuru sürtme haslıkları 4 – 5 puan aralığında tespit edilmiştir. Mordan maddesinin değişmesi sürtme haslıklarını olumsuz yönde etkilememiştir. Ter haslıkları açısından sonuçlar incelendiğinde gerek asidik ve gerekse bazik ter haslıkları 4/5 – 5 puan aralığında tespit edilmiştir. Mordan maddesinin değişmesi ter haslıklarını olumsuz yönde etkilememiştir. Her üç haslık testi içinde sonuçların çok iyi olduğu söylenebilir. Işık haslığını etkileyen faktörlerin başında, boyarmaddenin kimyasal yapısı ve fiziksel durumu, boya konsantrasyonu, boyanacak elyaf yapısı ve kullanılan mordan maddesinin tipleri olarak bildirilmektedir [53]. Işık haslıkları açısından bu çalışmanın sonuçları incelenecek olursa; 2 – 4 puan aralığında tespit edilmiştir. En düşük ışık haslık değeri 2 puan ile mordansız boyanmış pamuklu iplik ve kumaş numunelerinden elde edilmiştir. Metal tuzlarının kullanılmasıyla birlikte ışık haslıklarında 1-2 puanlık bir artış söz konusudur. Yünlü kumaş numunelerinin ışık haslık değerleri 4 puan olup selülozik materyallerinkinden 1-2 puan daha fazla olduğu görülmektedir. Boyanacak elyaf tipi değiştiği zaman ışık haslığının da değişebileceği bu çalışmada da tespit edilmiştir. Yapılan tüm renk haslık testleri sonucunda elde edilen sonuçların beklenen sonuçlar olduğu ve kabul edilebilir bir düzeyde olduğu düşünülmektedir.

3.3. FTIR Sonuçları

Şekil 7'da sunulmuş olan BAK'ın FTIR spektrumu 4000 – 600 cm^{-1} dalga boyları arasında tespit edilmiştir. Buna göre 3270 cm^{-1} civarında bulunan pikin O-H streching, 1600 cm^{-1} civarında bulunan pikin C=O streching, 1370 cm^{-1} civarında bulunan pikin O-H bending, 1000 ve 780 cm^{-1} civarında bulunan piklerin C-C streching ile karakterize edilebilir. Benzer pikler Singh ve ard. (2012) tarafından da ifade edilmiştir [28].



Şekil 7. BAK'a ait FTIR spekturumu

4. Tartışma ve Sonuç

Geleneksel Tıp ve eczacılıkta kanser önleyici, antibakteriyel, idrar söktürücü, antifungal gibi ve aynı zamanda gıda ve kozmetik sanayinde de renklendirici özelliklerinden dolayı çok sık kullanılan Barut ağacı kabuğu'nun bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ile pamuklu ve yünlü tekstil maddelerini boyayabilmesi nedeniyle bir boyarmadde kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır. Yapılan yıkama, sürtme, ter ve ışık haslık test sonuçlarının yanı sıra elde edilen *CIE L*a*b** renk değerleri de bu tezi doğrular niteliktedir. Ayrıca ister mordan maddeleri kullanılarak ister kullanılmadan boyama işlemleri yapılarak farklı renk tonlarının elde edilebileceği görülmektedir. Bitkisel bir boyarmadde kaynağı olan BAK ile herhangi bir metal tuzu kullanılmadan da renklendirme yapılabileceği için çevre dostu bir üretim sürecinden de ayrıca bahsedilebilir. Böylece boya terbiye bölümleri için sentetik boyarmaddelere alternatif çevre dostu bir boyama/renklendirme süreci de sunulmaktadır. İleriki çalışmalarda keten, kenevir, poliamid, viskon, polyester gibi farklı tekstil materyalleri için de boyama denemelerinin yapılması önerilmektedir.

Kaynakça

[1] Gulrajani, M. L. 2001. Present status of natural dyes. Indian Journal of Fibre and Textile Research, 26(2001), 191-201.

[2] Samanta, A. K., Agarwal, P. 2009. Application of natural dyes on textiles. Indian Journal of Fibers & Textile Research, 34(2009), 384 -399.

[3] Melo, M. J. 2009. History of Natural dyes in the Ancient Mediterranean World. Handbook of Natural Colorants, ed. 2009, Becktold, T., Mussak, R., Wiley.

[4] Chengaiah, B., et al. 2010. Medicinal Importance of Natural Dyes-a Review. International Journal of PharmTech Research, 2(2010), 144-154.

[5] Samanta, A. K., Konar, A. 2011. Dyeing of Textiles with Natural Dyes. Kumbasar, E. P. A. ed. 2011, Natural dyes, InTech, Croatia.

[6] Karadağ, R. 2007. Doğal Boyamacılık, Dösim, Ankara, 128s.

[7] Giusti, M. M., Wallace, T. C. 2009. Flavonoids as natural pigments. Bechtold T., Mussak R., ed. 2009, Handbook of natural colorants, John Wiley and Sons, Ltd., United Kingdom, pp.257-258.

[8] Davulcu, A., et al. 2014. Dyeing of cotton with thyme and pomegranate peel. Cellulose, 21(2014), 4671-4680.

[9] Benli, H., Bahtiyari, M. İ. 2015 (a). Use of ultrasound in biopreparation and natural dyeing of cotton fabric in a single bath. Cellulose, 22(2015), 867-877.

[10] Benli, H., Bahtiyari, M. İ. 2016. Pamuklu kumaşların ozon-hidrojen peroksit kombinasyonu ile ağartılması ve doğal boyalar ile renklendirilmesi. Tekstil ve Mühendis, 23(2016), 189-196.

[11] Benli, H. 2017. An investigation of dyeability of wool fabric with red cabbage (Brassica oleracea L. var.) extract. Industria Textila, 68(2017), 108-115.

[12] Benli, H. 2017. A Study on the Dyeing Characteristic of Wool Fabric with American Ivy (Parthenocissus Quinquefolia L.). Tekstil ve Mühendis, 24(2017), 54-61.

[13] Han, S., Yang, Y. 2005. Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin. Dyes and Pigments, 64(2005), 157-161.

[14] Singh, R., et al. 2005. Antimicrobial activity of some natural dyes. Dyes and Pigments, 66(2005), 99-102.

[15] Gawish, S. M., et al. 2017. Effect of Mordant on UV Protection and Antimicrobial Activity of Cotton, Wool, Silk and Nylon Fabrics Dyed with Some Natural Dyes. Journal of Nanomedicine and Nanotechnology, 8(2017), 1-9.

[16] Yılmaz, F., et al. 2020 (a). Use of Viburnum Opulus L. (Caprifoliaceae) in Dyeing and Antibacterial Finishing of Cotton. Journal of Natural Fibers, 17(2020),1081-1088.

[17] Yılmaz, F., et al. 2020 (b). Treatment of originally coloured wools with garlic stem extracts and zinc chloride to ensure anti-bacterial properties with limited colour changes. Coloration Technology, 136(2020),147-152.

[18] Andreeva, T. I., et al. 2004. Medicinal plants antioxidant activity of cranberry tree (viburnum Opulus l.) bark extract. Pharmaceutical Chemistry Journal, 38(2004), 548-550.

[19] Şapcı, H., et al. 2017. Antimicrobial and antifungal activity of fabrics dyed with viburnum opulus and onion skins. International Journal of Secondary Metabolite, 4(2017), 280-284.

[20] Grifoni, D., et al. 2009. Laboratory and Outdoor Assessment of UV Protection Offered by Flax and Hemp Fabrics Dyed with Natural Dyes. Photochemistry and Photobiology, 85(2009), 313-320.

[21] Hou, X., et al. 2013. Dyeing and UV-protection properties of water extracts from orange peel. Journal of Cleaner Production, 52(2013), 410-419.

[22] Van den Beg, A. J. J., Labadie, R. P. 1984. Antraquinones, Anthrones and Dianthrones in Callus Culures of Rhamnus frangula and Rhamnus purshiana. Planta Medica, 50(1984), 449-451.

[23] Yılmaz, F. 2020 (a). Application of Glycyrrhiza glabra L. Root as a Natural Antibacterial Agent in Finishing of Textile. Industrial Crops and Products, 157(2020), 112899.

[24] Yılmaz, F. 2020 (b). Ebegümeci Bitkisinin Doğal Boyarmadde Olarak Kullanılması. Tekstil ve Mühendis, 27(2020), 84-90.

[25] Yılmaz, F. (2020) (c). Doğal Boyamacılık Kapsamında Altın Otu (Helichrysum Arenarium) ile Yünlü Kumaşların Boyanması. Sanat Dergisi, 35(2020), 102-108.

[26] Francis, G. W., Aksnes, D. W., Holt, ϕ. 1998. Assignment of the ^{1}H and ^{13}C NMR spectra of anthraquinone glycosides from Rhamnus frangula. Magnetic Resonance in Chemistry, 36(1998), 769-772.

[27] Manojlovic, N. T., Solujic, S., Sukdolak, S., Milosev, M. 2005. Antifungal activity of Rubia tinctorum, Rhamnus frangula and Caloplaca cerina. Fitoterapia, 76(2005), 244-246.

[28] Singh, D., Rawat, M. S. M., Semalty, A., Semalty, M. 2012. Emodin–phospholipid complex A potential of herbal drug in the novel drug delivery system. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 108(2012), 289-298.

[29] Muñoz, G. D. et al. 2018. Chapter 11 - Anthraquinones: An Overview, Studies in Natural Products Chemistry, 58(2018), 313-338.

[30] Kremer, D., et al. 2012. Anthraquinone profiles, antioxidant and antimicrobial properties of Frangula rupestris (Scop.) Schur and Frangula alnus Mill. Bark. Food Chemistry, 131(2012), 1174–1180.

[31] Tebrencu, C. E., et al. 2015. Phytochemical evaluation and HPTLC investigation of bark and extracts of Rhamnus Frangula Linn. Phytochemistry Reviews, 14(2015), 613-621.

[32] Gonçalves, R. S., et al. 2018. An optimized protocol for anthraquinones isolation from Rhamnus frangula L. Natural Product Research, 32(2018), 366-369.

[33] Mueller, S. O., et al. 1999. Occurrence of Emodin, Chrysophanol and Physcion in Vegetables, Herbs and Liquors. Genotoxicity and Anti-genotoxicity of the Anthraquinones and of the Whole Plants. Food and Chemical Toxicology, 37(1999), 481-491.

[34] Andersen, D. O., et al. 1991. In vitro virucidal activity of selected anthraquinones and anthraquinone derivatives. Antiviral Research, 16(1991), 185-196.

[35] Agarwal, S. K., et al. 2000. Antifungal activity of anthraquinone derivatives from Rheum emodin. Journal of Ethnopharmacology, 72(2000), 43-46.

[36] Sydiskis, R. J., et al. 1991. Inactivation of enveloped viruses by anthraquinones extracted from plants. Antimicrobial Agents Chemotherapy, 35(1991), 2463-2466.

[37] Zhou, X. M., Chen, Q. H. 1988. Biochemical study of Chinese rhubarb XXII. Inhibitory effect of anthraquinone derivatives on sodium-potassium-ATPase of a rabbit renal medulla and their diuretic action. Acta Pharmaceutica Sinica B, 23(1988), 17-20.

[38] Koyama, M., Kelly, T. R., Watanabe, K. A. 1988. Novel type of potential anticancer agents derived from crysophanol and emodin. Journal of Medicinal Chemistry, 31(1988), 283-284.

[39] Zhang, L., Hung. M. C. 1996. Sensitization of HER-2/neu-overexpressing non-small cell lung cancer cells to chemotherapeutic drugs by tyrosine kinase inhibitor emodin. Oncogene, 12(1996), 571-576.

[40] Zhang, L., Chang, C. J., Bacus, S. S., Hung, M. C. 1995. Suppressed transformation and induced differentiation of HER-2/neu-overexpressing breast cancer cells by emodin. Cancer Research, 55(1995), 3890-3896.

[41] Zhang, L., et al. 1998. Tyrosine kinase inhibitor, emodin and its derivative repress HER-2/neu-induced cellular transformation and metastasis-associated properties. Oncogene, 16 (1998), 2855-2863.

[42] Huang, Q., et al. 2007. Anti-cancer properties of anthraquinones from rhubarb. Medicinal Resarch Reviews, 27(2007), 609-630.

[43] Benli, H., Bahtiyari, M. I. 2015 (b). Combination of ozone and ultrasound in pretreatment of cotton fabrics prior to natural dyeing. Journal of Cleaner Production, 89 (2015), 116-124.

[44] DIN 53924, 1997. Testing of Textiles e Velocity of Soaking Water of Textile Fabrics (Method by Determining the Wicking Height). Deutsches Institut Fur Normung E.V, Berlin, 1997.

[45] McDonald, R., 1997. Recipe prediction for textiles, McDonald R., ed. 1997, Colour physics for industry (2nd Edition), Society of Dyers and Colourists, Bradford, England.

[46] ISO 105-B02:1994, Textiles–Tests for color fastness, Part B02: Color fastness to artificial light, International Organization for Standardization, Brussels, Belgium

[47] ISO 105-C10:2006, Textiles–Tests for color fastness - Part C10: Color fastness to washing with soap or soap and soda, Test Condition: Test A (1), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

[48] ISO 105-X12:1993, Textiles–Tests for color fastness, Part X12: Color fastness to rubbing, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

[49] ISO 105-E04:1994, Textiles–Tests for color fastness, Part E04: Color fastness to perspiration, International Organization for Standardization, Brussels, Belgium

[50] Vankar, P.S. 2000. Chemistry of natural dyes. Resonance, (2000),73-80.

[51] Vargas, F., Rivas, C., Medrano, M. 2004. Interaction of Emodin, Aloe-Emodin, and Rhein with Human Serum Albumin: A Fluorescence Spectroscopic Study. Toxicology Mechanisms and Methods, 14(2004), 227-231.

[52] Cristea, D., Vilarem, D. 2006. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. Dyes and Pigments, 70 (2006), 238-245.