

مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانو • گزارش شماره ۱۴۵

کاربردهای فناوری نانودر صنعت چرم

سال انتشار: ۱۳۹۵

ویرایش نخست



ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

طراحی و اجرا:	توسعه فناوری مهر وین	تلفن:	۰۲۱-۶۳۱۰۰
نظارت:	داود قزایلو report@nano.ir	نمابر:	۰۲۱-۶۳۱۰۶۳۱۰
تهیه کننده:	احسان فریدی، محسن سروری water@nano.ir	پایگاه اینترنتی:	www.nano.ir
		صندوق پستی:	۱۴۵۶۵-۳۴۴

شناسنامه

مقدمه	۳
آشنایی با صنعت تولید چرم	۳
چالش های موجود در صنعت تولید چرم	۵
کاربرد فناوری نانو در صنعت تولید چرم	۵
نتیجه گیری	۱۱

فهرست مطالب



صنعت چرم و پوست به گواه تاریخ، سابقه‌ای پیش از ورود آریایی‌ها به ایران داشته است. صنعت چرم با وجود اینکه همواره در اقتصاد کلان کشور، نقش مهم و اجتناب‌ناپذیری را ایفا کرده است در حال حاضر مشکلاتی نظیر افزایش شدید قیمت مواد اولیه و عقب افتادن از جریان تولید جهان را تجربه می‌کند. دورنمای اصلی تمامی شرکت‌های تجاری و صنعتی دنیا، دستیابی به قابلیت‌های جهانی و به عبارتی بهتر، جهانی شدن است. برای رسیدن به این هدف، سازمان‌ها باید محصولات خود را به کیفیت و استانداردهای مورد قبول بازارهای جهانی برسانند. با ظهور فناوری‌های جدید، تولیدکنندگان کنونی با تهدیدهای گسترده رقابت بین‌المللی روبه‌رو شده‌اند؛ از این رو تضمین و تداوم حیات شرکت‌ها در گرو بهره‌گیری از دانش و فناوری‌های نوین در جهت ارتقاء کیفیت و ایجاد امکان رقابت با محصولات موجود می‌باشد. در این میان فناوری نوظهور نانو در صنعت چرم امکان ایجاد قابلیت‌های جدید و رفع برخی مشکلات موجود در این صنعت را فراهم آورده است.

آشنایی با صنعت تولید چرم



با وجود این‌که هر نوع پوست را می‌توان دباغی کرد، لیکن در چرم‌سازی از پوست حیواناتی استفاده می‌شود که کاربرد اقتصادی دارد. پوست‌های مورد مصرف صنایع چرم‌سازی را میتوان به شرح ذیل دسته‌بندی کرد:

■ پوست سنگین: پوستی که از نظروزن و اندازه بزرگ باشد مثل گاو، گاو میش، شتر، اسب و ...

■ پوست سبک: شامل پوست حیواناتی مثل بز، گوسفند، کانگورو و ...

■ پوست ماهی: ماهیان خاویاری، کوسه ماهی و ...

■ پوست خزندگان: مثل پوست مار و کرم‌خوردیل و ...

■ پوست پرندگان: مثل پوست شتر مرغ

■ پوست‌های تزئینی: مثل پوست خرگوش و روباه و آهو که بیشتر در ساخت خراز آنها استفاده می‌شود.

پوست‌های سبک و سنگین، بیشترین بخش از پوست‌های مصرفی در صنایع چرم‌سازی را تشکیل می‌دهند. چرم‌سازی عملیاتی است که طی آن پوست فسادپذیر تبدیل به کالای فسادناپذیر (چرم) می‌شود و این عمل طی مراحل ذیل انجام می‌شود.

۱. زدودن اجزای نامطلوب نظیر مو، گوشت، چربی و مواد بین فیبریلی؛ شبکه‌ای متراکم از الیاف پروتئینی کلاژن به جای می‌گذارد که نرم بوده و آب در فضای بین لیفی آن وجود دارد.

۲. در مرحله دباغی پوست با ماده‌ی تانن عمل‌آوری می‌شود. این ماده آب را از پوست خارج کرده و با پوست ترکیب شده و مقاومت پوست را در برابر گرما، هیدرولیز و میکروارگانیسم‌ها افزایش می‌دهد.

۳. عملیات تکمیل به منظور دستیابی به حد مطلوب ضخامت، رطوبت و چربی و ایجاد ظاهری مطلوب در کالای نهایی انجام می‌شود [۱].

به طور کلی فرایند تولید چرم از پوست خام، شامل چهار مرحله می‌باشد که در شکل ۱ محصول تولید شده از هر مرحله نشان داده شده است.



شکل ۱. فرایند تولید چرم [۲]

چالش‌های موجود در صنعت تولید چرم



▲ شکل ۲. پساب حاصل از واحدهای چرم‌سازی [۲]

پساب صنعت چرم همانند اکثر صنایع تولیدی دارای آلودگی‌های زیست محیطی است. هرچند با تأسیس شهرک‌های صنعتی به منظور استقرار متمرکز این کارخانجات بخشی از مشکلات ناشی از پساب با استفاده از سامانه‌های تصفیه مرکزی برطرف شده است، لیکن هنوز صنعت چرم با تولید مواد زاید و فاسد شدنی دام، موجب آزاد شدن مقدار زیادی گاز دی اکسید کربن در فضا می‌شود که موضوع بحث برانگیز بالا رفتن دمای کره زمین را فراهم می‌آورد

[۳]. از طرفی در صنایع چرم‌سازی استفاده از نمک‌های کروم سه ظرفیتی در مرحله تولید و تبو باعث ایجاد پساب آبی رنگی می‌گردد که پس از دفع در محیط و تبدیل آن به کروم شش ظرفیتی، از نظر بهداشتی مخاطرات فراوانی برای انسان و محیط ایجاد می‌نماید. گذشته از بوی بسیار نامطبوع فرایندهای چرم‌سازی، حدود ۶۰ نوع ماده شیمیایی شامل مواد چربی‌زا، روغن، یکنواخت‌کننده، ضدقارچ و ضد باکتری، رنگزا، براق‌کننده‌ی رزینی و... در مراحل مختلف تولید چرم و سپس رنگرزی و تکمیل آن، استفاده شده که همه این مواد در نهایت، راهی کانال‌های جمع‌آوری پساب می‌شود و سبب بروز مشکلات زیست محیطی می‌شوند [۲]. در واقع آلودگی‌های زیست محیطی این صنعت باعث تعطیلی تدریجی واحدهای چرم‌سازی کشورهای پیشرفته دنیا از جمله ایتالیا، آلمان شده و فقط مراحل نهایی تولید چرم و تولید محصولات چرمی از جمله کیف، کفش و پوشاک که از آلودگی برای محیط زیست برخوردار نمی‌باشد، در این کشورها انجام شود [۳].

کاربرد فناوری نانو در صنعت تولید چرم

امروزه با گسترش فناوری نانو در زمینه‌های مختلف از جمله صنعت نساجی و چرم، بسیاری از مشکلات و چالش‌های پیش رو تا حدودی قابل برطرف شدن هستند. از طرفی با توجه به نیاز مصرف‌کنندگان به کالاهای با خواص مطلوب و ویژه، انجام انواع عملیات تکمیل و رنگرزی بر روی چرم جهت دستیابی به بالاترین حد مطلوب نیز مورد نیاز است. از جمله کاربردهای فناوری نانو در صنعت چرم عبارت‌اند از:

■ استفاده از نانوفیلتراسیون جهت کاهش آلاینده‌های پساب خروجی از واحد پیش تصفیه

■ استفاده از فناوری نانو در حذف کروم حاصل از پساب واحدهای چرم‌سازی

■ بهبود رنگ‌پذیری چرم با استفاده از نانورنگدانه‌ها

- استفاده از نانو مواد جهت تکمیل ضد میکروب، ضد بو، ضد آب، خودتمیزشوندگی چرم و ...
- تولید افشانه‌های برپایه نانو مواد جهت حفاظت، افزایش مقاومت، ایجاد خواص ضد میکروب، ضد آب و براق‌کنندگی و ... در چرم.



➤ شکل ۳. کاربرد فناوری نانو در صنعت چرم

■ کاربرد نانوفیلتراسیون در صنعت چرم

فناوری نانودامنه وسیعی از تجهیزات و کاربردها را در بر گرفته است و یکی از کاربردی‌ترین فناوری‌های قرن ۲۱ به حساب می‌آید. خطر آلودگی منابع آب و عدم امکان تصفیه مناسب پساب حاصل از واحدهای رنگری با روش‌های مرسوم، نیاز به روش‌های جایگزین تصفیه را محسوس‌تر می‌نماید. یکی از این روش‌ها نانو فیلتراسیون می‌باشد که در سال‌های اخیر به شدت در دنیا مورد توجه قرار گرفته است. در واقع نانوفیلتراسیون یکی از روش‌های تصفیه غشایی می‌باشد که بسیاری از ترکیبات با جرم مولکولی بالا و محلول در آب را حذف می‌کند. این روش همچنین مولکول‌های آلی بزرگ مانند رنگ، ویروس‌ها، مواد آلی طبیعی و برخی



شکل ۴. نانوفیلتراسیون تصفیه پساب صنعتی [۴]

نمک‌ها را حذف می‌کند. با توجه به پروسه تولید چرم و استفاده از آهک، مواد قلیایی و اسیدی و همچنین زدودن اضافات از روی پوست، می‌توان نتیجه گرفت که فاضلاب تولیدی در این صنعت به طور کلی دارای مواد معلق و چربی زیاد، بار آلی متوسط و pH اسیدی و قلیایی است. با توجه به وجود مواد معلق بسیار زیاد (شامل پشم و مو،

چربی، گوشت، رسوب مواد معدنی مورد استفاده و ...) در این فاضلاب، استفاده از یک سیستم تصفیه مناسب حائز اهمیت می‌باشد. از طرفی هیچ یک از واحدهای صنعتی نباید پساب خود را بدون انجام عمل پیش تصفیه که آلودگی‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی پساب را تا حد زیادی پایین می‌آورد، راهی تصفیه‌خانه مرکزی کند، لذا استفاده از نانوفیلتراسیون در سبک‌های تعبیه شده در هریک از واحدهای صنعتی، سهم قابل ملاحظه‌ای در کاهش بار آلودگی پساب خروجی خواهد داشت. مصرف انرژی پایین‌تر، هزینه کمتر نسبت به روش اسمز معکوس، کیفیت آب خروجی بالاتر، هزینه‌های نگهداری پایین‌تر، بازدهی بیشتر و طول عمر بالاتر غشاهای نانوفیلتراسیون از جمله مزایای این روش می‌باشد. شرکت مهندسی زیست پالایش سبز، سازنده دستگاه‌های نانوفیلتراسیون در ظرفیت‌های مختلف به منظور کاربرد در تصفیه پساب واحدهای چرم‌سازی می‌باشد [۴].

حذف کروم از پساب واحدهای چرم‌سازی

همان‌طور که توضیح داده شد، استفاده از نمک‌های کروم سه ظرفیتی در واحدهای تولید چرم، منجر به تولید کروم شش ظرفیتی شده که ماده‌ای سمی و خطرناک است و در صورت وجود در منابع آب و پساب‌های صنعتی خطر ساز بوده و می‌تواند آسیب‌های جدی به همراه داشته باشد. بنابراین حذف و کاهش آن از محیط زیست ضروری می‌باشد. شکل ۵ نمونه‌ای از پساب حاوی کروم را در یک واحد چرم‌سازی نشان می‌دهد [۵].

فناوری نانو با پیشرفت خود می‌تواند تأثیر به‌سزایی در این زمینه داشته باشد. امروزه، روش‌های گوناگونی



شکل ۵. پساب حاوی کروم شش ظرفیتی در یک

واحد چرم‌سازی [۵]

جهت حذف کروم شش ظرفیتی از پساب‌ها بکار گرفته می‌شود. برای مثال، حذف کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره فعال از محلول‌های آبی در تحقیقات اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه به دست آمده بیان می‌کند که نانولوله‌های کربنی تک جداره‌ای فعال نسبت به چند جداره‌ای فعال، جاذبی مؤثرتر در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی می‌باشند. همچنین نانوذرات

آهن نیز به عنوان یک جاذب قوی و مؤثر برای حذف کروم شناخته می‌شود، طوری که امکان حذف بیشتر از ۹۹٪ کروم (VI) را فراهم می‌کند. استفاده از نانوذرات کیتوسان نیز جهت حذف کروم در بسیاری از مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است. به طوری که در طی آزمایشات جذب، بازدهی حذف کروم توسط نانوذرات کیتوسان، در حدود ۷۵ درصد حاصل شده است. به طور کلی از جمله روش‌های کاربردی در حوزه فناوری نانو برای حذف کروم شش ظرفیتی و کاهش خطرات آن عبارتند از:

- استفاده از نانولوله‌های کربنی تک جداره
- استفاده از نانوکامپوزیت بنتونیت - مگنتیت و ترکیب نانوکامپوزیت با نانوذرات آهن با ظرفیت صفر
- ترکیب کردن نانوذرات اکسید آهن با مواد فیلتر کروم شش ظرفیتی
- استفاده از نانوذرات کیتوسان برای حذف فلزات سنگین
- احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) با استفاده از نانوذرات اکسید روی و تبدیل آن به گونه غیرسمی Cr(III)
- جذب یون‌های کروم شش ظرفیتی توسط نانوذرات مگ هماتیت
- استفاده از نانوفیلترها [۵].



▲ شکل ۶. نانو ساختارهای جاذب کروم شش ظرفیتی از پساب‌های صنعتی

■ رنگریزی چرم

رنگریزی چرم به دلیل سه بعدی بودن رشته‌های آن دشوار است. زیرا نفوذ مواد رنگی به بخش درونی آن به سختی صورت می‌گیرد. از این رو رنگریزی یکنواخت و مطلوب چرم اهمیت زیادی در صنعت دارد. البته لازم به ذکر است که نحوه رنگریزی چرم با توجه به نوع مصرف آن متفاوت است. برای مثال رنگریزی چرم‌هایی که برای مبلمان مورد استفاده قرار می‌گیرند، به صورت سطحی انجام می‌شود در حالی که در چرم‌های مورد



» شکل ۷. چرم
رنگری شده در یک
واحد چرم سازی [۶]

استفاده در لباس و کفش، مواد رنگی باید کاملاً به درون چرم نفوذ کنند؛ در غیر این صورت در اثر استفاده مداوم از آن‌ها و یا پدیده‌هایی مانند ساییدگی، خراش و ...، رنگ از روی کالا جدا شده و لکه‌های روشنی بر روی سطح کالا ظاهر می‌شود. از آن‌جا که چرم طبیعی از مواد پروتئینی تشکیل شده است، ماهیت آن تا حد زیادی بر اثر عملیات دباغی تغییر می‌کند. از این رو میزان تثبیت رنگ بر روی چرم تا حد زیادی به مواد به کار رفته برای دباغی و همچنین مواد دیگر ترکیب شده با پروتئین بستگی دارد. به طور معمول چرم به روش‌های مختلف مانند سینی، حوضچه، روش چاپی و ... رنگری می‌شود. اما امروزه با کمک روش‌های مختلف اندازه ذرات رنگدانه‌ها می‌تواند به ابعاد نانو کاهش یابد که با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، میزان نفوذپذیری به داخل الیاف در طی فرآیند رنگری چرم طبیعی افزایش می‌یابد. نانورنگدانه‌ها مواد آلی یا معدنی، غیرمحلول و با اندازه کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. اندازه، شکل و مورفولوژی رنگدانه‌ها و دیسپرسیون آن‌ها از جمله پارامترهای مؤثر در رنگری می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، انرژی سطحی، سطح تماس و میزان نفوذپذیری به داخل الیاف در طی فرآیند رنگری افزایش می‌یابد. امروزه به کمک روش‌های مختلفی از جمله، استفاده از همزن با دور زیاد، پراکنده‌سازها، فرآیند مافوق صوت، اصلاح سطحی و میکروکپسول کردن رنگدانه‌ها، می‌توان اندازه رنگدانه‌ها را به ابعاد نانو کاهش داده و در نتیجه راندمان رنگری چرم را افزایش داد [۷]. در حال حاضر شرکت چرم آفریقا در ایران جهت رنگری و روغن‌زنی چرم تولید شده از فناوری نانو ذرات به منظور افزایش ماندگاری و کارایی رنگ استفاده می‌کند [۸].

■ تکمیل چرم



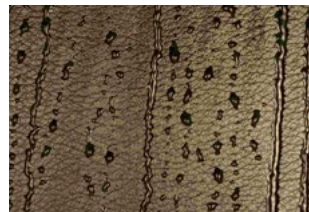
امروزه استفاده از فناوری نانو جهت ایجاد خواص مطلوب در منسوجات و افزایش کارایی آن‌ها در زمینه‌های مختلف به طور قابل توجهی گسترش یافته است. بنابراین استفاده از نانو مواد جهت ایجاد ویژگی‌های کاربردی بر روی کالای چرم از جمله خواص ضد بو، ضد باکتری، خودتمیزشوندگی و ... به عنوان یک ایده نوین جهت افزایش کارایی محصولات تلقی می‌گردد. از مهم‌ترین عملیات تکمیلی که بر روی پوست‌های دباغی شده و یا کراست انجام می‌شود، تکمیل ضد میکروب-ضد بو و تکمیل ضد آب-خودتمیزشونده می‌باشد.

تکمیل ضد میکروب و ضد بو

یکی از مهم ترین ویژگی های مورد نیاز در کالاهای چرمی خصوصاً کفش های ساخته شده از چرم، وجود خاصیت ضد میکروب می باشد. زیرا کفش های چرمی پس از مدتی به علت تماس با پا و رطوبت آن، مستعد تکثیر انواع میکروارگانیسم ها می باشند که در نهایت سبب ایجاد بوی نامطبوع و پوسیدگی کفش می گردند. لذا استفاده از مواد ضد میکروب جهت کاهش رشد میکروبی و بوی نامطبوع، افزایش دوام، پایداری و کارایی محصول حائز اهمیت می باشد [۹]. نانوذرات نقره جهت ایجاد خواص ضد میکروبی در کالای چرم در بسیاری از اختراعات و محصولات تولیدی در شرکت های مختلف مورد توجه قرار گرفته است. از جمله مزایای استفاده از نانوذرات نقره بر روی کالای چرمی، مقاومت آن در برابر رنج وسیعی از میکروب ها، مقاومت در برابر قارچ ها، بوزدایی، راحتی کاربرد و ایمنی برای مصرف کننده و محیط اطراف می باشد. به عنوان مثال کارخانه Benvict chemical در تایوان ارائه کننده چرم ضد میکروب بر پایه نانوذرات نقره می باشد [۱۰]. همچنین شرکت Life در استرالیا نیز از جمله شرکت های تولید کننده منسوجات و چرم ضد میکروب است [۱۱].

تکمیل ضد آب

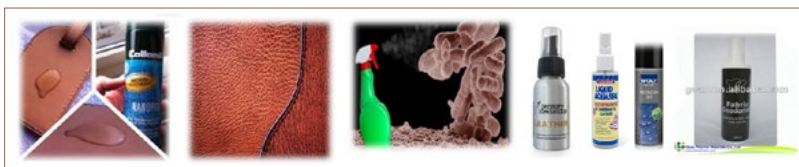
با توجه به کاربرد محصولات چرم از جمله کفش و پوشاک چرمی در فصول سرما و بارش، ضرورت انجام تکمیل ضد آب بر روی محصولات افزایش می یابد. برای به دست آوردن چرم با خواص ضد آب می توان لایه نازکی از پلیمر را بر روی سطح آن به کار برد و یا ترکیبی از پلیمرها در مقیاس نانو را در مرحله تکمیل مورد استفاده قرار داد. به طور کلی مکانیزم نفوذ و جذب آب وابسته به خواص آبدوستی المان های سطح از جمله تخلخل ها، کلاژن و... دارد [۱۲]. بدین ترتیب به منظور تولید چرم با ویژگی های ضد آب و خودتمیز شونده، پوست های دباغی شده (سالا مبور) در طی مرحله تکمیل چرم در محلولی حاوی مواد ضد آب قرار می گیرند تا مواد کاملاً به داخل الیاف کلاژن چرم نفوذ کند. همچنین می توان عملیات تکمیل ضد آب را بر روی چرم نهایی (کراست) با استفاده از مواد بر پایه سیلیکون نیز انجام داد [۱۳]. امروزه معمولاً از نانوذرات یا نانو پودر های بر پایه سیلیکون دی اکساید برای تکمیل ضد آب چرم استفاده می شود. از جمله مزایای استفاده از آن شامل راحتی کاربرد، عدم سمیت، ضخامت کم نانو پوشش (۱۰۰ نانومتر)، فقدان اثر بر روی ویژگی های تنفسی سطح و اثر ضد آب و خودتمیز شوندگی قوی آن بر روی چرم می باشد [۱۴]. شرکت Okokchina در چین عرضه کننده چرم های ضد آب و همچنین محصولات نهایی چرمی با خاصیت ضد آب می باشد [۱۵].



» شکل ۸. اثر
تکمیل ضد آب بر
روی چرم

■ افشانه‌های برپایه نانو مواد

امروزه علاوه بر انواع تکمیل بر روی چرم، محصولات نظیر افشانه‌های ضد بو و ضد میکروب، ضد آب، براق کننده و... جهت کاربرد بر روی محصولات چرمی نهایی مانند انواع کیف، کفش و لباس وجود دارد. این افشانه‌ها بسته به خاصیت مورد نیاز حاوی نانو مواد به خصوص می‌باشند. در این افشانه‌ها معمولاً از نانو ذرات اکسید سیلیسیم برای ایجاد خاصیت ضد آب و از نانو ذرات نقره و روی برای ایجاد خواص ضد بو استفاده می‌گردد. نمونه‌ای از این افشانه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است.



➤ شکل ۹. افشانه‌های مخصوص محصولات چرمی

برای مثال شرکت Geao در کره افشانه ضد میکروب تولید شده از نانو نقره را برای محصولات چرمی ارائه می‌کند. این محصول ضد قارچ، ضد باکتری و ضد بوبوده و به طور مستقیم بر روی سطح کالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶].

همچنین شرکت Ultra Hydrophobic Coating در آمریکا از فناوری نانو جهت تولید نانو پوشش‌های ابرآبگریز برای محصولات نساجی و چرم استفاده می‌کند. نانو ذرات ابرآبگریز موجود در این افشانه‌ها به طور مستقیم بر روی سطح کالا قرار گرفته و هرگونه آلودگی، آب، روغن و یا حتی محلول‌های شیمیایی را دفع می‌کند. این افشانه‌ها حاوی نانو ذرات سیلیکون دی‌اکساید بوده و خواص ضد آب، آنتی‌استاتیک و خودتمیز شوندگی بر روی کالای چرم ایجاد می‌کنند [۱۷].

همچنین شرکت کیمیا پژوهش ماهان نیز تونیک گیاهی برپایه نانو مواد را برای محصولات چرمی عرضه می‌کند. این تونیک گیاهی دارای خواص آنتی‌باکتریال، نرم‌کنندگی، پاک‌کنندگی و براق‌کنندگی می‌باشد [۱۸].

نتیجه‌گیری

در این گزارش به بررسی کاربرد فناوری نانو در صنعت چرم‌سازی پرداخته شده است. همان‌طور که توضیح داده شد، تولید چرم شامل مراحل مختلف می‌باشد که پس از تولید شده از هر مرحله مشکلات زیست محیطی فراوانی در پی دارد، لذا می‌توان با بکارگیری فناوری نانو در زمینه تصفیه پساب واحدهای چرم‌سازی گام بزرگی در جهت حفظ محیط زیست و ایمنی کارکنان



برداشت. همچنین استفاده از نانو مواد در زمینه رنگرزی و تکمیل کالا نیز کمک بهینه ای به بهبود فرآیند تولید چرم و ایجاد ارزش افزوده برای کارخانجات تولیدکننده ایجاد خواهد کرد.

مراجع

1. shivam gupta , challenges faced by leather industry in kanpur, indian institute of technology Kanpur, Kanpur 208016, india, april 2007.
۲. شرکت مهندسی فراز صنعت سبز پایدار، برنامه عملیاتی مدیریت اجرایی پسماندهای صنعتی و ویژه کارخانه ایران امین، ۱۳۹۳.
۳. دکتر سعید صحت، مهسا فرجلو مطلق، سمانه نعمتی زاد. آسیب شناسی صادرات چرم ایران، دانشکده حسابداری و مدیریت، دانشگاه علامه طباطبائی.
4. <http://www.zistpalayesh.ir/>
۵. رضا فرضی، عبدالعظیم اسماعیلی، بررسی روش های حذف کروم از منابع آبی با استفاده از فناوری نانو، سومین همایش ملی تکنولوژی نانو از تئوری تا کاربرد، ۱۳۹۳.
۶. شرکت مهندسی فراز صنعت سبز پایدار، برنامه عملیاتی مدیریت اجرایی پسماندهای صنعتی و ویژه کارخانه چرم گارنی، ۱۳۹۳.
۷. بشیر کاتوزیان، امیر کیومرثی، ابوسعید رشیدی، بهبود رنگ پذیری چرم با استفاده از نانوزنگدانه در محیط مافوق صوت، نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۳۸۸.
8. <http://www.africa-leather.com>
9. Isabel Maestre-López M, Federico Payà-Nohales J, Antimicrobial Effect of Coated Leather Based on Silver Nanoparticles and Nanocomposites: Synthesis, Characterisation and Microbiological Evaluation, Journal of Biotechnology & Biomaterials, 5, 2015.
10. <http://www.globalsources.com/si/AS/Benvict-Chemical/6008825167516/pdtl/Anti-bacterial-Nanosilver/1077269281.htm>
11. <http://www.life-materials.com/materials/textiles-and-leather.html>
12. Olga Serenko, Zarina Nizamova, Effect of the Morphology of Leather Surface on the Hydrophobic-Hydrophilic Properties, Advances in Materials Physics and Chemistry, 4, 13-19, 2014.
13. Rupert Saumweber, Water-repellent and self-cleaning leather, EP 1789595 A1, May 30, 2007
14. <http://product.statnano.com/product/429>
15. <http://www.okokchina.com/>
16. <http://geao.en.tradedevv.com/pid15824771/shoe+deodorant+spray+including+Nano-silver+sterilization+chemical+in+pump+spray+bottle.htm>
17. <http://ultrahydrophobiccoating.com/tech>
۱۸. ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، محصولات فناوری نانو ساخت ایران، ویرایش دوم، پاییز ۱۳۹۴.