

CERCETĂRI ÎN DOMENIUL VOPSIRII ECOLOGICE A MATERIALELOR TEXTILE CELULOZICE

Florina PRICOP¹, Alina POPESCU¹, Ioana Corina MOGA²,
Aneta CHIVOIU³, Razvan SCARLAT¹

¹INCDTP - Bucuresti, ²SC DFR Systems SRL,
³Parcul Tehnologic și Industrial Giurgiu Nord

REZUMAT. Utilizarea tehnologiilor convenționale pentru epurarea apelor uzate generate de industria textilă ridică probleme din ce în ce mai grave inginerilor de mediu din cauza restricțiilor din ce în ce mai dure de deversare a efluenților impuse prin legislația de mediu. Din acest motiv se caută atât noi procedee de epurare cu eficiențe cât mai ridicate, dar și reducerea poluării încă din procesul de producție prin utilizarea unor coloranți și procedee de vopsire cu impact minim asupra poluării apelor. Lucrarea de față prezintă un nou procedeu ecologic de vopsire cu impact minim asupra apelor uzate generate.

Cuvinte cheie: enzime, epurare apă uzată, biotehnologie, industria textilă, vopsire.

ABSTRACT. The use of conventional textile wastewater treatment processes becomes drastically challenged to environmental engineers with increasing more and more restrictive effluent quality by water authorities. That is why the researchers seek new and efficient methods for wastewater treatment and new dyeing processes and ecological dyes. This paper presents a new ecological method for textile dyeing with minimal impact upon generated wastewaters.

Keywords: enzymes, wastewater treatment, biotechnology, textile industry, dyeing.

1. INTRODUCERE

În industria textilă și în special în procesele de vopsire și finisare, cea mai des utilizată „materie primă” este apa; o resursă ce a devenit aproape epuizată și în același timp atât de necesară, motiv pentru care trebuie utilizată rațional pentru asigurarea unei dezvoltări durabile. În decursul ultimilor ani, consumul de apă utilizat la vopsire a scăzut semnificativ, funcție de tipul de aparat de vopsire, sistemul / procedeele de vopsire. Prin optimizare, este de exemplu posibil să se reducă consumul de apă până la 25 - 40 l/kg bumbac la vopsirea cu coloranți reactivi și de sulf. În literatura de specialitate se întâlnesc valori ale consumului de apă cuprins între 100 – 150 l/kg bumbac, valori care s-au redus gradat prin dezvoltarea mașinilor de vopsire tip jet și a sistemelor de vopsire la hidromodul scăzut. Toate procesele de vopsire în care se utilizează coloranți, necesită un consum foarte ridicat de apă, pentru eliminarea colorantului nefixat pe fibră și a colorantului hidrolizat. Pe lângă problema consumului mare de apă, impurificarea apelor uzate provenite din vopsitorii este principala problemă pe care o întâmpină industria textilă.

Profilul ecologic al coloranților de sulf a fost decisiv îmbunătățit prin introducerea noilor coloranți de sulf ecologici și a agenților reducători alternativi.

Coloranții clasici (pulbere sau lichizi) au fost înlocuiți prin:

- coloranți de sulf în forma preredusă (formula lichidă cu un conținut de sulf sub 1%);
- coloranți în forma neperredusă fără sulf (solubili în apă în forma oxidată) (DyStar);
- coloranți în forma neperredusă fără sulf dispersați și stabilizați (sub formă lichidă sau pulbere), (DyStar);
- coloranți în forma neperredusă fără sulf (suspensie stabilă) (Clariant)

Spre deosebire de coloranții de sulf convenționali care au un potențial reducător scăzut, toate tipurile de coloranți menționate mai sus pot fi utilizați fără adăugare de sulfură de sodiu (în formă lichidă pre-redusă mai există totuși o mică cantitate de sulfură de sodiu în formulă). DyStar utilizează următoarele sisteme binare pentru solubilizarea colorantului de sulf: combinații de ditionit / glucoză; combinații de hidroxiacetonă / glucoza; acid formamidin sulfonic / glucoză.

Glucoza este adăugată la ditionitul de sodiu pentru a preveni o suprareducere a colorantului. Adăugarea glucozei poate fi omisă în cazul în care se utilizează coloranți în forma neperredusă fără sulf dispersați și stabilizați (sub formă lichidă sau pulbere). Pentru varianta cu coloranți în forma neperredusă fără sulf-suspensie stabilă, etapa de reducere poate fi realizată doar cu glucoză.

Pe lângă problemele cauzate de către sulful din colorant sau din agentul reeducator (sulfura de Na) mai există și o altă problemă generată de dicromatul de sodiu ca agent de oxidare a colorantului. Dicromatul de sodiu a fost complet înlocuit cu apa oxigenată, bromat, iodat sau clorură de sodiu.

Agentul de oxidare preferat rămâne peroxidul de hidrogen. Bromatul, iodatul sau clorura generează AOX. Cu toate acestea ele nu sunt compuși organo-halogenati (doar produsele pe bază de clorură care fie conțin clor sau îl utilizează ca activator conduc la creșterea riscantă a AOX).

Utilizarea coloranților fără sulf în formulă sau cu o cantitate scăzută de sulf și utilizarea agenților reductori fără sulf, conduc la un conținut redus de sulf în apele reziduale deversate.

2. PROCEDEUL ECOLOGIC DE VOPSIRE CU COLORANȚI DE SULF CU GRAD MARE DE EPUIZARE

Procedeul a fost experimentat și este recomandat a se utiliza în producția industrială.

S-a dezvoltat un proces continuu, versatil, pentru vopsirea cu coloranți de sulfecologici, caracterizat prin: consum minim de apă; cantitate scăzută de apă reziduală; „zero” colorant în apa reziduală.

Procesul continuu de vopsire cu coloranți de sulf cu grad mare de epuizare este adaptabil și procesului semi-continuu în care colorantul este fixat prin oxidare/fixare fără prespalare. Procedeul permite realizarea fixării colorantului în proporție de 100%, necesitând doar o clătire ulterioară după fixare.

Este un procedeu scurt, ecologic, iar comparativ cu procedeul clasic (fulardare-depozitare cu coloranții reactivi vinilsulfonici sau fulardare-vaporizare cu coloranți de sulf), conduce la o scădere a consumului de apă de aproximativ 90%.

Coloranții de sulf sunt apreciați pentru rezistențele foarte bune la spălare. De asemenea, vopsirile cu coloranți de sulf sunt rezistente la tratamentele de albire uzuale cu apă oxigenată, hipoclorit de sodiu și perborat. Dezavantajul principal îl constituie domeniul restrâns de culori al gamei de coloranți de sulf, aceștia fiind preferați pentru tonurile închise și mate.

În mod convențional, coloranții de sulf sunt solubili prin reducerea colorantului în prezenta sodei calcinate sau a NaOH și a sulfurii de sodiu la temperatura de fierbere. Aceștia sunt aplicați pe materialele din bumbac în formă redusă a colorantului de sulf. Insolubilizarea colorantului de sulf la forma inițială se realizează după vopsirea propriu-zisă prin tratamente de oxidare a colorantului.

Sulfura de sodiu este foarte toxică și prezintă un grad ridicat de poluare datorită bioxidului de sulf (urât mirositor) care rezultă din reacția de reducere a colorantului. Coloranții de sulf insolubili în apă, pot

fi înlocuiți cu forma lor solubilă de coloranți de sulf pre-reduși care nu necesită operația de solubilizare în prezența sulfurii de sodiu.

S-a încercat înlocuirea sulfurii de sodiu cu glucoză sau melasă, caz în care s-a observat o ușoară creștere a CBO₅, miros mai slab decât în cazul utilizării sulfurii de sodiu ca agent reductor, apele uzate putând fi tratate mai eficient.

Procedeul ECOLOGIC poate fi aplicat pe o linie continuă clasică formată dintr-un fulard și 3 - 4 căzi pentru fixare și o cadă pentru clătire finală. Din punct de vedere chimic, cheia procesului constă în grupările reactive chinonice ale moleculei colorantului de sulf și a mărimii moleculei de colorant (cvasi polimerice), ce favorizează blocarea acesteia în fibră.

Fazele procesului tehnologic:

– *faza 1*: impregnarea pe fulard cu soluția de colorant;

– *faza 2*: migrarea – asigură difuzia colorantului în fibră;

– *faza 3*: fixarea – insolubilizarea colorantului în fibră și dezvoltarea cu ajutorul a 3 produse: acid - previne dispersarea colorantului în flotă și asigura pH-ul pentru oxidare; oxidant – dezvoltarea grupărilor chinonice pentru realizarea nuanței finale; fixator – reacționează cu grupele tiolice ale colorantului și cu fibra, fixând colorantul printr-o legătură ionică;

– *faza 4*: clătirea - îndepărtarea sărurilor formate la sfârșitul procesului și neutralizarea materialului textil.

Rețeta procesului ecologic cu coloranții de sulf cu grad mare de epuizare:

– *baia de vopsire*: x g/l colorant de sulf Diresul RDT; 7-15 g/l REDUCTOR D (sistem reductor); 7-15 g/l NaOH 50%; 2-3 g/l SANDOZINE EH liq (agent de udare); 2-3 g/l LADIQUEST 1097 N liq (dispersant/sechestrant);

– *baia de fixare*: 15-25 g/l Diresul OXIDANT BRI liq (sistem oxidant); 15-25 g/l acid acetic 80%; 15-25 g/l DIREFIX SD liq (agent de fixare); 2-5 g/l EKALINE F liq (agent de dispersare); 20-30 g/l sulfat de sodiu cristalizat.

Exact ca și în cazul altor sisteme de vopsire în care colorantul este adsorbit în fibră și apoi este dezvoltat într-o baie separată, utilizarea electrolitului neutru (sulfat de sodiu cristalizat) previne desorbția colorantului din fibră în baia de dezvoltare. În acest caz particular, desorbția colorantului în baia de fixare conduce la formarea de săruri cu agentul cationic utilizat. Din acest motiv se adaugă sulfatul de sodiu în baia de fixare.

Rezistențele vopsirilor în cazul utilizării procedului ecologic cu coloranții de sulf cu grad mare de epuizare sunt comparabile cu cele obținute prin procedeul clasic de vopsire cu coloranți de sulf, cu excepția rezistenței la frecare pentru care se obțin valori cu cca. ½ punct mai mici. Acest parametru poate fi îmbunătățit prin finisarea materialului textil cu o rășină acrilică.

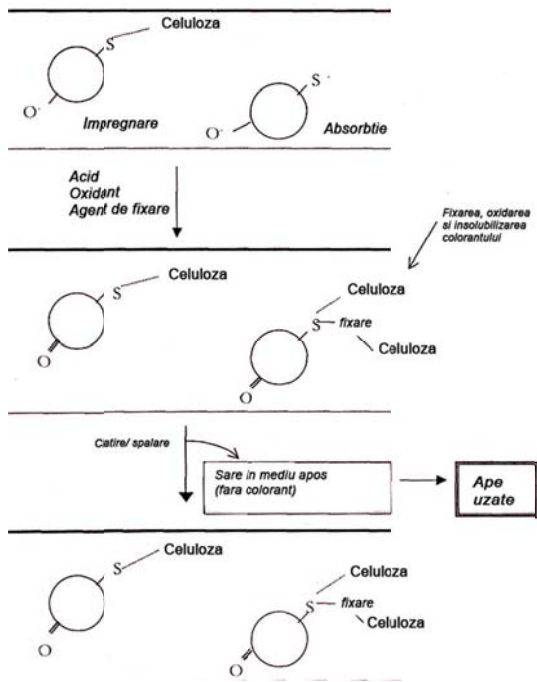


Fig. 1. Procedeele ecologice de vopsire. Moleculele nelegate sunt fixate în fibră și apoi oxidate și insolubilizate.

3. ANALIZA COMPARATIVĂ A INDICATORILOR DE CALITATE AI APELOR UZATE

Aceasta se referă la apele rezultate de la procesele de finisare clasică / finisare ecologică a țesăturilor DENIM.

În vederea determinării principalilor indicatori de calitate ai apelor uzate rezultate pe variante de proces tehnologic s-au realizat studii comparative. În acest sens, s-au realizat vopsiri atât cu coloranți clasici cât și cu coloranți de sulf cu grad mare de epuizare. Testele s-au realizat în cadrul societăților textile existente pe platforma Parcului Tehnologic și

Industrial Giurgiu Nord (PTIGN). Parcul este prevăzut cu o stație de epurare a apelor uzate care preia apele uzate generate de societățile textile aflate pe platformă. Schema stației de epurare cu principalele trepte de tratare este reprezentată în figura 2.

S-au prelevat probe de apă pentru cele 2 situații și s-au efectuat analizele în cadrul laboratoarelor acreditate. S-au obținut rezultate mult mai bune în cazul utilizării tehnologiei de vopsire ecologică cu coloranți de sulf cu grad mare de epuizare, iar indicatorii de calitate ai apelor uzate au fost cu (33-97)% reduși față de indicatorii de calitate ai apelor uzate rezultate de la tehnologia de vopsire clasică. Cantitatea de sulf s-a redus semnificativ (97%), iar valoarea pH-ul se încadrează în valoarea prevăzută în normativele actuale.

Caracterizarea comparativă a indicatorilor de calitate ai apelor uzate rezultate de la tehnologia de finisare a țesăturii denim vopsite cu coloranți de sulf. Rezultatele obținute sunt cuprinse în tabelul 1, unde se prezintă comparativ reducerea impactului asupra apelor uzate generate de noul proces de vopsire și eficiența ecologică a acestuia.

Analiza comparativă a valorii indicatorilor de calitate ai apelor uzate, a materialelor textile rezultate și a proceselor tehnologice a evidențiat avantajele noului procedeu ecologic de vopsire a denimului cu coloranți cu grad mare de epuizare.

– avantaje tehnice: flexibilitatea și simplitatea procesului; reproductibilitate foarte bună; fixare 100% a colorantului; proces ecologic; timp redus / productivitate ridicată; modificare redusă a nuanței de vopsire de la partidă la partidă; rezistențe bune ale vopsirilor.

– avantaje economice și ecologice: consum redus de auxiliari chimici cu cca. 40%; colorarea redusă a flotelor reziduale, economii la tratarea apelor reziduale; consum foarte scăzut de apă, economie de aproximativ 97% apă; reducerea poluanților din ape cu (15 - 25)%; reducerea cantității de nămol cu (10 - 20%).

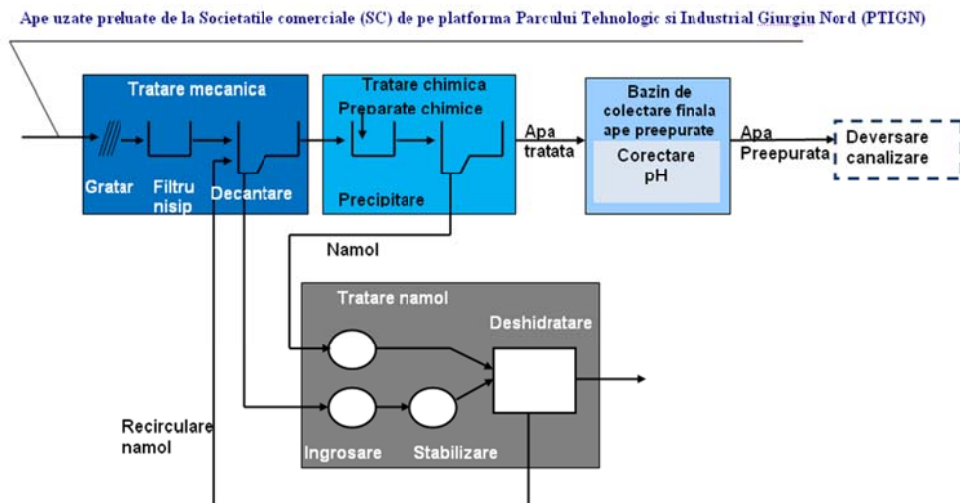


Fig. 2. Schema tehnologică a stației de epurare situate pe platforma PTIGN.

Indicator	pH	Materii în suspensie	CBO ₅	CCOCr	NH ₄ ⁺	Sulfuri si hidrogen sulfurat	Sulfajii	Clor rezidual liber	Detergenți	Reziduu fix
Valori NTPA 002/2005	6,5-8,5	350 mg/l	300 mgO ₂ /l	500 mgO ₂ /l	30 mg/l	1,0 mg/l	2 mg/l	0,1 mg/l	25 mg/l	
Tehnologie clasică	12,14	962	4424,6	7742,8	1,94	1,94	128,64	1,48	120	2384
Tehnologie ecologică	8,1	330	410	610	1,14	0,9	3,4	0,9	35	350
Eficiență ecologică, %	33	68	91	92	41	54	97	39	71	85

4. CONCLUZII

Exigentele exprimate în prezent privind implementarea Aquii comunitare de mediu referitor la calitatea apelor uzate cât și concluziile noastre din cercetările prezentate impun:

- reevaluarea și ecologizarea proceselor tehnologice de finisare, utilizarea celor mai bune tehnici disponibile în industria de prelucrare și finisare textilă;
- înlocuirea coloranților cu grad de epuizare scăzut, biodegradabilitate redusă cu coloranți ecologici și grad mare de epuizare;
- reducerea consumului de apă și soluții pentru refolosirea acestora în procesele industriale.

BIBLIOGRAFIE

[1] Dodu A., Butnaru R., Preda C., Visileanu E., Dan D., Calin L., Greavu V., Gherman S., *Manualul Inginerului Textilist*, pp. 15-21, AGIR Publishing, Bucuresti, 2003

[2] Lange N.K., 1997, *Lipase – Assisted desizing of woven cotton fabrics*, Textile Chemist and colorist, 6: 23 -36

[3] Pricop F., Popescu A., Ghituleasa C., Visileanu E., Scarlat R., Moga I.C., Stan M., Popescu G., Dobrev M., Ganceva P., Iordanova E., Stanev E., *Specific pollutants generated by the textile companies from the cross-border area and technological solutions for minimizing and monitoring of the wastewater pollution – Guide*, pp. 38-39, Certex Publishing, București, 2013

[4] Pricop F. ș.a. Proiect ENVICONTEH - Rapoarte tehnice, 2012-2013.

Mulțumiri

Rezultatele prezentate în acest articol au fost obținute ca urmare a implementării proiectului „Sisteme integrate de monitorizare și control a apelor uzate, calității și siguranței produselor textile comercializate în România și Bulgaria”, Acronim – ”ENVICONTEH” cod-129, derulat în cadrul Programului de Cooperare Transfrontalieră România-Bulgaria.

Despre autori

CS III ing. **Florina PRICOP**
INCDTP – Bucuresti

Absolventă a Universității Tehnice „Gh. Asachi” din Iași, Facultatea de Tehnologie și Chimia Textilelor. Activitate: elaborare și coordonare proiecte de cercetare în domeniul textil și al protecției mediului, elaborare de tehnologii ecologice și de protecția mediului, coordonare proiecte de cercetare noi în programe naționale și internaționale. Este coautoare la 3 brevete de invenție. A publicat, în calitate de autor sau coautor, 2 cărți și 35 de articole în reviste de specialitate și în volumele unor conferințe internaționale/naționale. Colaborează cu specialiști în domeniile: textil, protecția mediului și chimie din universități, institute de cercetare și companii.

CS III dr.ing. **Ioana Corina MOGA**
Universitatea „Politehnica” – București

Este absolventă a Facultății de Energetică, ca șefă de promoție, urmând apoi cursuri de master și doctorat în domeniul protecției mediului. A finalizat studii de post-doctorat pe specializarea epurare ape uzate, în 2013. A publicat în calitate de autor sau coautor 3 cărți și peste 50 articole în reviste de specialitate și în volumele unor conferințe internaționale/naționale. A contribuit la implementarea a peste 10 contracte de cercetare. A deținut 4 cereri de brevet de invenții pentru care a obținut premii și distincții la saloane internaționale de invenție.

CS III ing. **Răzvan SCARLAT**
INCDTP – București

Absolvent al Universității Tehnice „Gh. Asachi” din Iași, Facultatea de Textile-Pielărie. Activitate: de elaborare proiecte de cercetare în domeniul textil, realizarea de materiale textile cu proprietăți igienico-funcționale superioare, realizarea de structuri textile tricotate cu caracteristici conductive. A publicat, în calitate de autor sau coautor, 3 cărți și peste 30 de articole în reviste de specialitate și în volumele unor conferințe internaționale/naționale. Este coautor în cadrul a 2 brevete de invenție.