NOI TEHNOLOGII DE FINISARE TEXTILĂ

I. ASPECTE GENERALE PRIVIND SURSELE DE POLUARE DIN INDUSTRIA TEXTILĂ ŞI NOI TEHNOLOGII ECOLOGICE DE FINISARE

1.Factori poluanti specifici proceselor de finisare textila si a surselor de provenienta

Esenta finisarii textilelor este necesară pentru a conferi materialelor textile cu o serie de proprietati vizuale, fizice si estetice pe care le cer consumatorii.

In cele mai multe cazuri, procesul de finisare a materialelor textilelor este combinat cu un proces de manufacturare, ceea ce da o forma particulara produsului final. Categoriile principale de produse acopera imbracamintea textila, textilele de interior (lenjerie de pat/baie si masa) si textile tehnice (tesaturi auto si textile medicale).

Cele mai multe companii din cadrul sectorului de finisare a textilelor se specializeaza pe un anumit proces tehnologic, desi exista si companii care realizeaza mai multe procese de productie. Pot fi distinse urmatoarele tipuri principale de companii:

- vopsitorii de fire, industriale sau de comanda;
- vopsitorii de tesaturi, industriale sau de comanda;
- imprimerii, industriale sau de comanda;
- companii complexe, incorporând tehnologii de filare şi/sau tesere plus finisare.

Principalelor tipuri de fibre utilizate în industria de finisare textilă sunt:

- bumbac 45%
- lână 8%
- poliester 14%
- matase 2%
- viscoză 12%
- acrilice 4%
- altele 15%

Fibrele sunt transformate în produse finite iar principalele categorii ale acestora, sunt:

- imbracaminte 45%
- textile casnice 20%
- textile de interior 10%
- textile tehnice 18%
- altele 7%

Industria textilă prezintă unul dintre cele mai mari şi mai complicate lanturi tehnologice în industria manufacturieră. Este un sector fragmentat şi heterogen dominat de intreprinderi mici şi mijlocii, care prezintă o cerere distribuită îndeosebi spre trei direcţii principale: îmbrăcăminte, ţesături pentru uz casnic şi uz industrial.

Italia este de departe liderul European în producerea textilelor, urmată de Germania, Marea Britanie, Franţa şi Spania (în această ordine) împreună totalizând 80% din producţia uniunii europene.

Prelucrarea industrială a materialelor textile este un proces complex, în cadrul căruia **finisarea chimică textilă** implică un mare consum de apă, utilizată ca mediu de transport a coloranţilor, auxiliarilor şi energiei termice. Datorită volumului deversat, cât si faptului ca circa 90% din apa consumată se foloseşte pentru prelucrare (operatii de pretratament, vopsire, imprimare şi finisare finală), apele uzate generate de industria textilă au un grad ridicat de impurificare, astfel ca această industrie reprezintă unul din cele mai poluante sectoare economice (Fig. 1) [1-9].

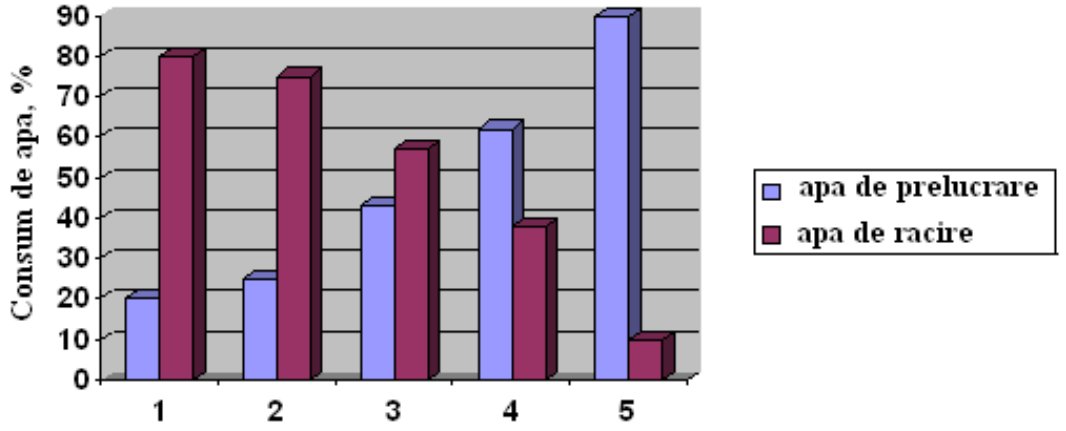

Figura 1. Distribuţia consumului de apa în diverse industrii:

1-industria chimică, 2-prelucrare metale, 3-rafinare petrol, 4-industria alimentară, 5-industria textilă

Din aceste considerente, in ultimul timp, in majoritatea ţărilor cu o industrie textila dezvoltata s-au introdus reglementari stricte privind deversarile de ape uzate industriale, ape care ridica numeroase probleme mediului înconjurător. Trebuie remarcat faptul că apele uzate textile sunt deversate în proporţie de peste 90% în reţeaua de canalizare urbană, motiv pentru care epurarea acestor fluxuri de apa devine obligatorie.

Concentraţiile ridicate de coloranţi, de exemplu, in cursurile de apa pot afecta transmiterea luminii si deci pot pune in pericol dezvoltarea faunei si florei acvatice. Exista, de asemenea, pericolul actiunii toxice a colorantilor, in special daca se ia in considerare posibilitatea acumulării acestora în peşti sau alte vietăţi acvatice, precum si degradarea lor în compuşi cu toxicitate ridicată şi substanţe cancerigene.

De aceea, industria textila a raspuns cu o gama larga de modificari drastice si inovatii in generarea, tratarea si reutilizarea apelor uzate. In SUA si unele tari europene s-au introdus noi standarde, deosebit de restrictive referitoare la compozitia efluentilor deversati precum si a bunurilor de larg consum, ajungandu-se chiar la interzicerea acelor bunuri ce contin coloranti azo, care prin descompunere pot genera una sau mai multe amine dintre cele 20 considerate cancerigene. De asemenea, producatorii de coloranti au elaborat noi linii de auxiliari de vopsire, cum ar fi: emulsificatori nederivati din alchil fenol, pigmenti care nu contin halogeni substituiti sau metale grele, agenti de albire fără clor si aglutinanti sintetici care reduc cantitatea de colorant rezidual. În domeniul sintezei si aplicării coloranţilor organici, se vizează înlocuirea produselor cu risc toxicologic, cancerigen si mutagen [1-3].

2.Noi tehnologii de finisare

Cunoaşterea proprietăţilor materialelor utilizate (fibre, substanţe chimice, coloranţi, auxiliari) constituie cea mai importantă măsură împotriva poluării mediului. Informaţiile detaliate ce se pot obţine asupra materialului pe instalaţia de finisare se limitează de obicei doar la cele tehnice. Utilizatorul ar trebui să includă tipul şi cantităţile de agenţi prezenţi în fibră Aceste substanţe sunt introduse în procese şi sunt răspunzătoare pentru poluarea factorilor de mediu. Informaţiile asupra materialului brut ar trebui oferite agentului de prelucrare pentru a se preveni emisiile , sau cel puţin pentru a fi controlate.

În general, strategia de minimalizare/optimizare a cantităţilor de substanţe ce rezultă în apele uzate şi aer ar trebui să aibă în vedere următoarele etape:

1. evitarea substanţelor chimice, atunci această metodă ar fi de dorit

2. atunci când nu este posibil, ar trebui ales un proces care să implice un risc cât mai mic în ceea ce priveşte substanţele folosite.

Măsurile generale ce se pot aplica sunt:

- revizuirea periodică a reţetelor pentru a se asigura utilitatea tuturor ingredientelor
- utilizarea, dacă este posibil numai de substanţe cu un grad mare de biodegrabilitate, cu un grad mic de toxicitate asupra omului şi cu o intensitate mică a mirosului
- optimizarea proceselor prin îmbunătăţirea controlului asupra parametrilor proceselor (temperatură, cantitatea de substanţe folosită, umiditate)
- utilizarea apei de înaltă calitate (unde este necesare) în procesele care necesită un mediu umed, pentru a evita efectele secundare pe care le pot produce substanţele chimice în reacţie cu cele din apă
- evitarea/minimizarea surplusurilor de substanţe chimice şi auxiliari (de exemplu prin dozare automată);
- optimizarea fluxului de producţie (la vopsire: vopsirea fibrelor în culori închise după cele mai puţin închise pentru a reduce consumul de apă şi de substanţe)
- utilizarea tehnologiilor cu un consum mic de substanţe
- reutilizarea băilor când acest lucru este posibil
- recuperarea vaporilor când se lucrează cu substanţe volatile

Pentru a minimiza cantităţile de deşeurilor dintr-un proces este necesară o bună cunoaştere a acestora şi a operaţiunilor de la care provin. În particular, optimizarea consumurilor de apă şi energie ar trebui începută prin monitorizarea acestora în diferite procese. Utilizând aceste cunoştinţe a proceselor, pot fi realizate diferite măsurători asupra instalaţiilor.

Un prim grup de măsurători aplicabile în procesele umede (în care consumurile de apă şi energie sunt proporţionale) se poate realiza prin:

- instalarea de echipamente de control al debitelor(ex. spălarea continuă);
- instalarea de aparate de măsură automate pentru a verifica nivelul de umplere (nivelmetre) şi a temperaturii lichidelor;
- înlocuirea proceselor de spălare cu jet de apă (în şarjă) cu alte procese care necesită mai puţină apă;
- optimizarea fluxului de producţie (ex. în vopsire: vopsirea nuanţelor închise după cele de nuanţe mai deschise reduce cantităţile de substanţe folosite pentru curăţarea utilajului; în finisare: o programare corespunzătoare duce la eliminarea opririi utilajelor şi a etapelor de încălzire/răcire a acestora)
- raţionalizarea proceselor de pre-tratare pentru a se obţine calitatea necesară celorlalte procese (albirea nu este tot timpul necesară la materialele care vor fi vopsite în nuanţe închise)
- comasarea diferitor tratamente umede într-o singură operaţie (uscarea, încleierea şi albirea ;
- reutilizarea apei (reciclarea apei uzate rezultate de la ultima operaţie de clătire, reutilizarea băii de vopsire, reciclarea apei din prima operaţie de spălare pentru utilizarea în ultima baie de spălare, utilizarea principiului contracurentului în spălarea continuă ;
- reutilizarea apei de răcire ca apă de proces (şi de asemenea pentru recuperarea căldurii)

Daca apa este reutilizată/reciclată, consumul total de apă scade.

Reducerea consumului de apă

<u>1. prin îmbunătăţirea tehnicilor de lucru</u>

Utilizarea unor tehnicile de lucru necorespunzătoare, şi absenţa unui sistem automat de control poate duce la importante pierderi de apă, ca de exemplu:

- în timpul filtrării şi al spălării, ventilele cu control manual ar putea conduce la utilizarea unei cantităţi mult mai mari de apă, decât necesarul;
- în timpul impregnării fibrelor în apă (la spălare) pot apare pierderi de 20% din cantitatea de apă utilizata; în acelaşi mod pot apar pierderi de coloranţi şi alte substanţe periculoase

In acest sens un rol important il are pregătirea personalului şi cunoaşterea documentaţiei şi a tehnologiei de lucru. Utilajele pentru vopsire ar trebui cel puţin dotate cu echipamente moderne de control a debitelor şi a temperaturii lichidelor.

2. prin reducerea gradelor de stoarcere pentru utilajele ce funcţionează în flux continuu şi a hidromodulului (raportului de flotă) pentru cele discontinue

- în procesele de vopsire continuă, coloranţii sunt aplicaţi sub forma unui amestec concentrat. Cantităţile de apă astfel consumat pe kg de material procesat este destul de mic, chiar şi în cazul utilizării unor sisteme convenţionale. Acest volum poate fi chiar mai mic prin utilizarea sistemelor moderne destoarcere.
- Pentru tratamentele discontinue, consumul de apă pe kg material textil este destul de mare deşi s-au adus destule îmbunătăţiri şi în aceste procese. Toţi producătorii mari de echipamente furnizează instalaţii de vopsire la hidromodule mici. O astfel de investiţie este benefică întrucât va reduce costurile de operare şi va creşte productivitatea prin reducerea timpului de proces.

3. îmbunătăţirea eficienţei procesului de spălare

Atât în procesele discontinue, cât şi în cele continue, consumul de apă pentru spălare este semnificativ mai mare decât cel necesar pentru tratament în sine. Utilajele de spălare moderne, pentru procese continue au o eficienţă ridicată în ceea ce priveşte consumul de apă. Pentru procesele discontinue încă nu s-a dezvoltat încă o tehnică rapidă de spălare utilizând cantităţi reduse de apă; din acest motiv hidromodulul nu este întotdeauna corelat cu un consum mic de apă. Totusi în ultima perioadă, producătorii de utilaje au realizat, împreună cu cei de coloranţi, tehnologii de spălare comparabile d.p.v. al consumului de apă cu cel al proceselor continue. Un hidromodul constant pentru capacităţi de încărcare diferite reprezintă la ora actuală o caracteristică a echipamentelor produse. Tehnici eficiente de spălare au fost dezvoltate pentru procese în şarjă. Mai mult chiar diferite etape specifice procesului de spălare continuă au fost adaptate procesului de spălare în instalaţii discontinue:

- diferenţierea proceselor în funcţie de material
- separarea lichidului de proces de cel de spălare
- extragerea lichidelor pentru procese mecanice, pentru a îmbunătăţi eficienţa spălării
- utilizarea operaţiilor de spălare în contra-curent;

4. comasarea proceselor

Comasarea şi programarea proceselor reduce numărul de deversări de substanţe. Acest lucru este de multe ori potrivit pentru operaţiile de pre-tratare (spălare/încleiere, albire. În unele cazuri procesul de pre-tratare poate fi combinat cu cel de vopsire (doar unele stadii).

Reutilizarea(recircularea) apei

În procesele discontinue reutilizarea apei se face mai greu, deoarece pentru realizarea acestui proces, trebuie utilizate anumite spaţii de depozitare. Probleme de acest gen apar în general la procesele în şarjă.

În prezent procesele pe bază de contra-curent sunt disponibile şi în procesele discontinui de tratare. Există echipamente pentru separarea aburului de deşeuri şi reutilizarea lui. De exemplu, apa utilizată pentru o încărcătură anterioară poate fi recuperată şi utilizată în procesul de înălbire, care apoi poate fi utilizată în procesul de spălare a şarjei următoare.

Separarea lichidelor de spălare şi de proces este un factor esenţial pentru reutilizarea apei. Această caracteristică a echipamentelor moderne este esenţială pentru reducerea consumului de apă.

Descleierea materialelor textile

Descleierea are drept scop eliminarea agentilor de incleiere care au fost aplicati in cursul procesului de urzire si este de obicei prima operatie umeda de finisare a ţesăturilor

Tehnicile difera in functie de tipul agentilor ce trebuie indepartati.

Funcţie de natura agentului de încleiere se utilizeză următoarele metode de descleiere :

1. metode de indepartare a agentilor pe baza de amidon (agenti insolubili in apa)

2.metode de indepartare a agentilor hidrosolubili

3.metode de indepartare a agentilor insolubili si hidrosolubili

Prezenta agentilor de incleiere pe tesatura de bumbac împiedică operatiile de tratare ulterioara a bumbacului: vopsirea, imprimarea si finisarea superioara

Amidonul este indepartat sau transformat in produsi solubili în apa, fie prin hiroliza (tratare enzimatica sau in prezenta acizilor minerali), fie prin oxidare.

Descleiere enzimatica *este cea mai folosita metoda pentru indepartarea amidonului, amilaza fiind potrivita pentru acest scop. Avantajul folosirii enzimelor este acela ca amidonul este degradat fara a afecte fibrele de celuloza.*

In scopul reducerii numarului de etape in operaţiile de pregătire, descleierea se poate combina cu cea de albire la rece intr-o singură operaţie. In acest caz procesul este numit *descleiere oxidativa*. Tesatura este introdusa intr-o baie cu peroxid de hidrogen si soda caustica impreuna cu stabilizatori ai peroxidului si diversi alti compusi. Persulfatul este de obicei adaugat acestei solutii.

Datorita actiunii NaOH, acest tratament, in afara de descleiere si albire serveste si ca un tratament de pre-curatire. Mai mult, degradarea oxidativa este in mod particular utila cind materialul textil contine fungicide sau când substanţa de încleiere este dificil de degradat. Totusi, deoarece amidonul are o structura asemanatoare celulozei, oxidarea chimica daca nu este atent controlata poate afecta fibra.

Indepartarea agentilor hidrosolubili precum PVA, CMC si poliacrilati, presupune teoretic doar spalare in apa fierbinte si carbonat de sodiu. Totusi eficienta spalarii poate fi crescuta prin:

- adaugarea de agenti de umezire in solutia de descleiere (cu anumite restrictii in cazul recuperarii substanţelor de încleiere)
- asigurarea unui timp suficient de imersie in solutia de extragere
- spalarea meticuloasa cu apa fierbinte pentru a indeparta agenti isolubilizati

In aceasta situatie procesul se desfasoara in masinile obisnuite de spalat. Spalarea continua este adesea folosita, dar citeodata timpul de tratare pote fi mult prea scurt pentru a permite înlaturarea totală a acestor produse. De aceea uneori se utilizează şi procedee discontinue..

Amidonul modificat este îndepărtabil cu ajutorul apei (totuşi mai greu decât în cazul poliacrilaţilor modificaţi), iar procesul nu necesită agenţi de descleiere enzimatici sau oxidanţi. Produşii sunt bioeliminabili.

Alcoolul polivinilic este uşor de spălat la un pH mediu şi este recuperabil. În condiţii alcaline, îşi măreşte volumul şi dă naştere unei mase vâscoze greu de îndepărtat. Alcoolul polivinilic este biodegradabil doar în condiţii speciale, cum ar fi eliminarea nămolului activat rezultat, temperaturi nu mai mici de 15^0C şi cantităţi mici de bionutrienţi . În condiţii alcaline, PVA poate provoca probleme de stabilizare.

Noii poliacrilaţi sunt foarte eficienţi şi necesită cantităţi mai mici de substanţe auxiliare, putând fi spălaţi doar cu apă. Spere deosebire de poliacrilaţii clasici, cei alternativi pot fi îndepărtaţi în cantităţi de peste 90%, în condiţiile testului Zahn-Wellens, chiar şi în concentraţii mari, prin absorbţia în nămol.

In cazul utilizării agenţilor de încleiere solubili în apa, se recomandă recuperarea lor din flotele de spălare prin ultrafiltrare şi reutilizare lor şi a apei.

O altă cale de micşorare a emisiilor de agenţi de încleiere in băile de spălare este aceea de reducerea cantităţilor de agenţi de încleiere, prin umezirea firelor Procesul de umezire constă în introducerea firului în apă fierbinte, înainte de încleiere. Firul este impregnat în apă , apoi surplusul de apă este îndepărtat prin stoarcere. Aceasta operaţie se poate repeta de două ori. Procesul de umezire permite o aplicare omogenă a agenţilor de încleiere, o adeziune mai bună a agenţilor şi reducerea scămoşării firului. Din analize experimentale s-a dovedit că nu mai apare efectul de încleiere a miezului, deci este necesară o cantitate mai mică de agenţi. În unele cazuri se poate vorbi chiar de o creştere a eficienţei procesului de ţesere. În funcţie de procesul de producţie a firului şi de tipul acestuia (de ex. densitatea firului, tipul de fibră din amestec), se pot observa reduceri ale cantităţii de agenţi de încleiere de până la 20 – 50%.

Curatirea (Tratarea alcalină)

Curatirea are ca scop extragerea unor impuritatilor prezente in fibrele brute de bumbac sau extragerea lor partială ca:

- pectine
- grasimi si ceara
- proteine
- substante anorganice precum saruri de metale alcaline, fosfat de calciu si magneziu, oxizi de aluminiu si fier
- substanţe de incleiere, cind curatirea precede etapa de extragere a acestora
- agenti reziduali si produsi de degradare (cind curatirea are loc asupra tesaturilor, dupa descleiere)

Curatirea poate fi realizata ca o etapa separata sau in combinare cu alte tratamente (de obicei descleiere sau albire) asupra tuturor tipurilor de substraturi: tesaturi, tricoturi si fire. Pentru fire si tricoturi, curatarea este un proces care se desfasoara de obicei, în acelasi utilaj unde va avea loc vopsirea (in special autoclave sau masini de vopsit scule si instalaţii de vopsit cu jet pentru tricoturi. Tesaturile de obicei, atunci când sunt în cantităţi mai mari, se curăţă în mod continuu, folosind procedeul “pad-steam”

Actiunea de curatare este realizata în mediul alcalin (hidroxid de sodiu şi/sau carbonat de sodiu) impreuna cu auxiliari ce cuprind :

- surfactanti neutrii (alcool etoxilat, alchil fenol etoxilat) si anionici (alchil sulfonati, fosfati, carboxilati)
- NTA, EDTA, DTPA, acid gluconic, acid fosfonic, pentru eliminarea ionilor de metal (si in special, oxizilor de fier, care catalizeaza reactia de degradare a celulozei cind se albeste cu peroxid de hidrogen)
- poliacrilati si fosfonati ca agenti speciali de dispersie fara surfactanti
- sulfit si hidrosulfit ca agenti reducatori (pentru a evita riscul formarii oxicelulozei cind se albeste cu peroxid de hidrogen).

Imbunătăţirea tratamentului, de obicei se face, din punct de vedere al protecţiei mediului, prin comasări de operaţii (descleiere-curăţire- albire).

Albirea materialelor textile

Dupa tratarea alcalină fibra de bumbac devine mai hidrofil. Totusi, culoarea originala este neschimbata datorita coloranţilor naturali ce nu pot fi complet indepartata prin spalare si tratare alcalină..

Cind materialul urmeaza sa fie vopsit in culori inchise, el poate fi uneori vopsit direct fara a mai fi nevoie de albire. Dimpotriva, albirea este o etapa obligatorie cind fibra urmeaza a fi vopsita in culori pastel sau cind va urma o operaţie de imprimare sau materialul va ramîne alb.

Albirea se poate aplica oricarui tip de material (fire, tesaturi sau tricoturi)

Cei mai utilizate substanţe de albire pentru fibrele celulozice sunt:

- peroxid de hidrogen H_2O_2

- hipoclorit de sodiu NaClO
- clorit de sodiu $NaClO_2$

Albirea cu peroxid de hidrogen H_2O_2

Albirea se poate realiza ca un tratament unic sau in combinatie cu alte tratamente (albire/ curatare sau albire/ curatare/ descleiere pot fi realizate intr-o singura etapa)

Materialul textil este tratat intr-o solutie continind peroxid de hidrogen, soda caustica si stabilizatori ai peroxidului la pH 10.5-12 (pH optim pentru eliberarea radicalilor OH- este de 11,2 .Cercetarile recente au demonstrat ca agentul de albire al peroxidului nu este anionul HOO-, ci radicalul dioxid anionic OO- (cunoscut si ca superoxid). In competitie cu formarea agentului de albirese formeaza radicali hidroxil (OH-) care sunt responsabili pentru atacul si depolarizarea fibrelor celulozice. Formarea radicalilor de OH- este catalizata de metale precum fierul , magneziu si cupru. Pentru controlul descompunerii apei oxigenate se folosesc stabilizatori care inctiveaza catalizarea. Silicatul de Na impreuna cu sarurile de MG (MgCl2, MgSO4) si agentii de complexare (EDTA, DTPA, NTA, gluconati, fosfonati si poliacrilati) se folosesc frecvent ca stabilizatori. Alti aditivi folositi in albirea cu peroxid sunt surfactantii cu proprietati de emulsifiere, dispersare si umezire. Surfactantii utilizati sunt de obicei compusi anionici (alchil sulfonati, alchil aril sulfonati) cu compusi neutrii precum alchilfenol, sau acizi grasi etoxilati (ultimii sunt biodegradabili)

Temperatura de operare poate varia de la temperatura mediului inconjurator la temperaturi inalte. Cu toate acestea, o albire adecvata se obtine cind temperatura este intre 60 si 90ºC.

Albirea cu peroxid de hidrogen in medii neutre (pH intre 6.5 si 8) este deasemenea posibila in unele cazuri (cind tratam bumbacul in amestec cu fibre sensibile la mediu alcalin precum lina). In aceste conditii de pH sunt necesari activatori ai albirii. Trebuie tinut seama ca sub valoarea pH de 6.5, H_2O_2 se descompune in H_2O si O_2. Se pot utiliza o varietate de procedee de albire, incluzind albirea la rece“cold pad-batch”, albirea sub presiune si procedee prin continue de tipul Pad steam..

Albirea cu hipoclorit de sodiu NaClO

Datorita reactivitatii crescute a acestui agent de albire, sunt necesare conditii de lucru speciale, diferite de cele pentru peroxid (pH 9-11 si temperatura < 30ºC). Astfel riscul de actiune asupra fibrei celulozice creste foarte mult.

Etapa de albire este urmata de un tratament pentru a indeparta complet hipocloritul si pentru a descompune cloraminele generate in timpul albirii.

Albirea cu hipoclorit de sodiu se poate realiza discontinuu, semicontinuu sau continuu. Se utilizeaza si procedeul mixt hipocloritul si peroxidul de hidrogen.

Utilizarea hipocloritului ca agent de albire este in declin din motive ecologice. Este inca folosit la fire si tesaturi cand este nevoie de un grad de alb mare. Din motive ecologice, utilizarea hipocloritului de sodiu este limitata in Europa la doar cateva situatii particulare, la tesaturile si in anumite cazuri cand este necesara albirea firelor la un grad de alb ridicat. Albirea cu hipoclorit de sodiu conduce de fapt la reactii secundare care formeaza compusi organici halogenati, cuantificati uzual ca AOX. Triclormetanul (suspectat a fi carcinogen) reprezinta majoritatea compusilor formati, dar pot apare si in alte reactii de clorinare secundare. Cand se albeste cu hipoclorit pot apare emisii de cloruri in aer (numai in mediu puternic acid).

Conform institutullui de cercetari aplicate a mediului in 1991-1992 dioxinele au fost gasite in reziduurile de la o uzina textila care albea cu hipoclorit de sodiu. Investigatiile ulterioare au aratat ca pentaclorfenolul era prezent in hipoclorit.

Albirea cu clorit/ clorat de sodiu

Aceasta modalitate de albire, desi cunoaste un declin, este inca folosita pentru fibrele sintetice, bumbac, in si alte fibre celulozice, adesea in combinatie cu peroxidul de hidrogen.

Agentul de albire este gazul dioxid de clor (ClO_2), care urmeaza un mecanism de actiune complet diferit de al peroxidului. In timp se radicalul superoxid al peroxidului de hidrogen este hidrofilic si de aceeea actioneaza preferential pe regiunile hidrofilice ale fibrei, ClO_2 este absorbit in special de materialele hidrofobe asociate fibrei, cum ar fi partea lemnoasa a fibrei filamentara. Din aceasta cauza este un excelent agent de albire (asigurand un grad inalt de albire si nici un risc de a ataca fibra) in special pentru fibrele sintetice si pentru fibrele filamentare precum inul, care in comparatie cu bumbacul, contine un procent mai mare de impuritati hidrofobe.

Avantajele albirii cu ClO_2 sunt gradul inalt de albire si faptul ca nu exista riscul afectarii fibrei. Principale dezavantaje sunt actiunea intensa asupra echipamentelor si reziduurile de ClO2 ce pot ramane pe fibre, in functie de modalitatea in care cloritul sau cloratul este produs si activat. Tehnologiile moderne sunt capabile sa produca ClO_2 folosind peroxid de hidrogen ca agent reducator al sodiului clorat, fara sa genereze AOX.

Noile tehnologii de albire constau în

- Utilizarea albirii cu perhidrol ca agent preferat de albire, utilizând diferite metode de reducere a folosirii stabilizatorilor sau a agentilor complexanti ; Cel mai bun agent tehnic de complexare (în sens tehnic, economic şi de mediu) este cel care întruneşte un echilibru între proprietăţile de eficienţă şi proprietăţile ecologice şi care nu afectează procesul de vopsire Eficienţa este măsurată prin capacitatea de a complexa cationii alcalino- pământoşi, capacitatea de dispersie şi capacitatea de a stabiliza apa oxigenată.Din punct de vedere ecologic, următoarele considerente trebuie îndeplinite:
  - biodegrabilitate
  - posibilitatea bioeliminării
  - remobilizarea metalelor grele
  - conţinutul de azot (potenţial eutrofic)
  - conţinutul de fosfor (potenţial eutrofic)

O evaluare calitativă a proprietăţilor ecologice ale celor mai comune clase de agenţi de complexare este dată în tabelul 19.

Tabel nr.19. Proprietăţi ecologice ale unor agenţi de complexare

Proprietate ecologică	EDTA, DTPA	NTA	Polifosfaţi	Poli-fosfonaţi	Poli-carboxilaţi	Acid hidroxi carboxilic	Copolimeri ai zaharurilor
Biodegrabilitate	Nu	Da	Anorganic	Nu (1)	Nu	Da	Da
Bioeliminabilitate	Nu	-	-	Da (2)	Da	-	-
Conţinut de N	Da	Da	Nu	Nu	Nu	Nu	Nu
Conţinut de P	Nu	Nu	Da	Da	Nu	Nu	Nu
Remobilizarea metalelor grele	Da	Nu	Nu	Nu	Nu	Nu	Nu

- Utilizarea cloritului de sodiu pentru fibre de in sau de cânepă, care nu pot fi albite doar cu perhidrol. Metoda preferata este albirea mixtă in doua etape, perhidrol-clorit de sodiu. Trebuie verificata folosirea bioxidului de clor elementar, fara clor. Acesta se obtine folosind perhidrol ca reductor al cloratului de sodiu
- Limitarea folosirii hipocloritului de sodiu doar pentru cazurile cind trebuie sa se obtina un alb intens si tesaturile sensibile, care ar putea suferi depolimerizare. In aceste cazuri speciale, pentru a reduce formarea de AOX periculosi, inalbirea cu hipoclorura de sodiu se face in doua etape, in prima folosindu-se peroxid si in a doua, hipoclorura. Efluentii rezultati in urma inalbirii cu hipoclorura se separa de celelalte substante si reziduuri mixte pentru a se reduce formarea de AOX periculosi.

- Albirea cu acid peracetic. In cadrul operatiei de albire a materialelor textile din bumbac se foloseste de obicei, hipocloritul de sodiu. Compusi organici clorurati sunt toxici si de aceea este necesara inlocuirea acestora cu alti compusi care nu dauneaza mediului inconjurator. In ultimii ani, hipocloritul a fost inlocuit cu alti agenti de albire. Un agent ecologic care inlocuieste cu succes hipocloritul este acidul peracetic. Acesta se descompune in oxigen si acid acetic care este complet biodegradabil si in consecinta, nu creaza probleme de mediu. Alte avantaje ale acestui acid sunt date de gradul de luminozitate al materialului tratat, crescut, si grad redus de degradare al materialului textil. Acidul peracetic este obtinut din acid acetic si peroxid de hidrogen. El poate fi acizitionat ca produs deja preparat sau poate fi sintetizat pe loc. Actiunea maxima de albire este atinsa doar la valori ale ph-ului intre 7-8. Sub valoarea 7 a pH-ului gradul de albire scade dramatic iar la ph peste 9 apare depolimerizarea fibrei cu afectarea consecutiva a acesteia.

Acidul peracetic este utilizat pentru fibre sintetice (poliamida), unde peroxidul nu poate fi folosit.

1.2.4. Mercerizarea

Mercerizarea se bazează pe acţiunea soluţiei concentrate de hidroxid de sodiu asupra materialelor celulozice (fire, ţesături, tricoturi).

Pornind de la faptul că pentru mercerizarea firelor, ţesăturilor şi tricoturilor din fibre celulozice cât şi în amestec cu fibre polinozice, poliesterice, se folosesc soluţii concentrate de hidroxid de sodiu şi că soluţiile reziduale conţin importante cantităţi de hidroxid de sodiu în procesul de mercerizare trebuie să se urmărească atât intensificarea procesului pentru obţinerea aceloraşi efecte cu concentraţii mai mici şi la durate mai scurte, cât şi recuperarea hidroxidului de sodiu şi a căldurii soluţiilor calde reziduale. Soluţiile reziduale, funcţie de locul prizelor de colectare şi de concentraţie, pot fi utilizate pentru diverse tratamente alcaline sau sunt concentrate şi reutilizate în operaţia de mercerizare. Calitatea lor depinde de locul mercerizării în fluxul tehnologic, cele mai impurificate soluţii fiind obţinute atunci când mercerizarea se face pe material crud.

Concentraţia soluţiei de mercerizare se alege în funcţie de efectul urmărit şi de temperatura la care se lucrează. În mod normal concentraţia de hidroxid de sodiu este cuprinsă între 150-350 g/l iar temperatura de tratare 18-20^{0}C. Cu scăderea temperaturii se pot utiliza concentraţii mai mici de NaOH. Mărirea concentraţiei nu conduce la efecte de mercerizare mai bune, deoarece soluţia este mai viscoasă şi pătrunde mai greu în fibre, obţinându-se o mercerizare neuniformă.

La îmbibarea cu soluţii calde de hidroxid de sodiu se observă o creştere a cantităţii de hidroxid de sodiu preluat de fibră chiar şi pentru materialele crude cu creşterea temperaturii, precum şi o mai bună uniformitate a tratamentului. Aceasta se poate explica prin micşorarea viscozităţii soluţiilor de tratare cu creşterea temperaturii [23] (fig.3)

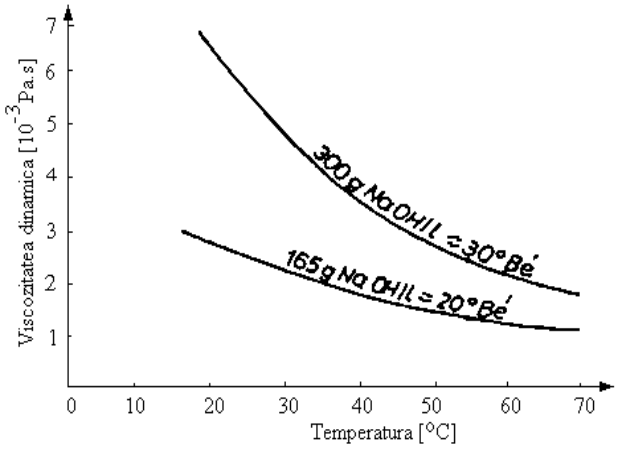

Fig.3.Variaţia viscozităţii soluţiilor de NaOH cu temperatura

Prin ridicarea temperaturii se micşorează însă umflarea celulozei. Pentru obţinerea efectelor scontate prin mercerizarea clasică se recomandă ca după tratarea cu soluţii calde de hidroxid de sodiu materialul textil să fie răcit la 15-20^{0}C, înainte de îndepărtarea prin spălare a leşiei. Între îmbibarea la cald şi răcire, materialul textil este tensionat.

În cazul impregnării la cald, pe lângă avantajele de ordin calitativ (îmbunătăţirea impregnării fibrelor chiar şi în absenţa agenţilor de udare comparativ cu tratarea la rece), se constată o reducere a consumului de apă şi abur cu circa 30% prin micşorarea gradului de stoarcere de la 100% (rece) la 70% (cald), respectiv a scăderii cantităţii de hidroxid de sodiu preluat de ţesătură, de la 300-350 g NaOH rece/kg ţesătură la 220-240 g NaOH cald/kg ţesătură.

Faţă de cele 40-50 secunde necesare în zona de reacţie pentru mercerizarea la rece, utilizând mercerizarea la cald, se obţine acelaşi efect pentru un timp de 25-30 secunde.

Oricare ar fi varianta de mercerizare, după tratarea materialului cu soluţia de hidroxid de sodiu urmează spălarea şi neutralizarea cu soluţii de acid clorhidric sau sulfuric. Mercerizarea se poate efectua asupra firelor, ţesăturilor sau tricoturilor.

Pornind de la faptul că pentru mercerizarea firelor, ţesăturilor şi tricoturilor din fibre celulozice cât şi în amestec cu fibre polinozice, poliesterice, se folosesc soluţii concentrate de hidroxid de sodiu şi că soluţiile reziduale conţin importante cantităţi de hidroxid de sodiu în procesul de mercerizare trebuie să se urmărească atât intensificarea procesului pentru obţinerea aceloraşi efecte cu concentraţii mai mici şi la durate mai scurte, cât şi recuperarea hidroxidului de sodiu şi a căldurii soluţiilor calde reziduale.

Mercerizarea este responsabila de deversarea in apele industriale a mari cantitati de NaOH ce necesita a fi neutralizat. Dupa neutralizare ia nastere sarea corespunzatoare.

In aceasta privinta procedeele la rece implica emisii mai mari decat cele termice. In scopul asigurarii timpului necesar de retentie si pentru a face posibila racirea baii de lichid in mod continuu, o parte din acest lichid trebuie scos si racit in mod continuu. Aceasta presupune necesitatea unor volume mari de solutii in mercerizarea la rece ceea ce determina o emisie crescuta daca soda caustica nu este recuperata. Substantele folosite in baile spălare sunt de obicei recuperate si refolosite. Cand aceasta nu este posibil, ele sunt folosite ca baze in alte procese de tratare. Schema unei instalaţii de recuperare a NaOH este prezentată în figura

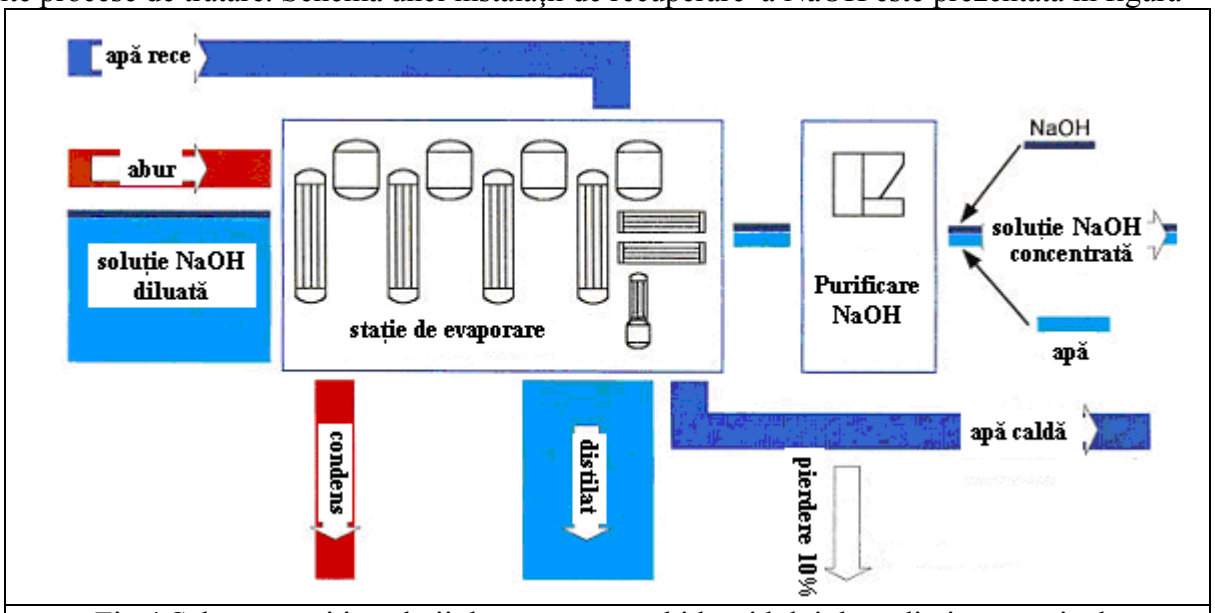

Fig.4.Schema unei instalaţii de recuparare a hidroxidului de sodiu in operaţia de mercerizare

Vopsirea

Procesul de vopsire implică utilizarea coloranţilor şi a unui număr mare de substanţe chimice şi auxiliari. Unii dintre aceştia sunt specifici vopsirii în timp ce alţii sunt utilizaţi şi la alte operaţii. Unii auxiliari (agenţii de dispersie) se găsesc în compoziţia coloranţilor, dar mult mai frecvent aceştia sunt adăugaţi în procesul de vopsire. Deoarece auxiliarii nu rămân de obicei pe materialul textil după vopsire, ei sunt regăsiţi în cele din urmă în emisii.

Industria de finisare si vopsire a materialelor textile genereaza în mod traditional un volum destul de mare de deseuri si este o mare consumatoare de apă şi energie. Pentru vopsirea si finisarea unui kilogram de material textil se consuma aproximativ 200 l de apa.

În procesele de vopsire epuizarea coloranţilor variază foarte mult de la colorant la colorant şi de la sistem tinctorial la sistem tinctorial. Gradele de fixare a diverselor clase de coloranti sunt redate în tabelul 20, iar biodegradabilitatea lor în tabelul 21

Tabel 20. Epuizare/fixare pentru diferite clase de coloranti

Clasa de coloranti	Fixare (%)	Suport textil
Acizi	80-93	Lana-poliamida
Azoici	90-95	Celuloza
Bazici	97-98	PAN
Directi	70-95	Celuloza
Dispersie	80-92	Sintetice
Premetalati	95-98	Lana
Reactivi	50-80	Celuloza
Sulf	60-70	Celuloza
Cada	80-90	Celuloza

Tabel 21. Gradul de biodegradabilitate al principalelor clase de coloranti

Coloranti – biodegradabilitate									
	50-100%		25-50%		10-25%		< 10%		Total
Coloranti	numar	%	Numar	%	Numar	%	Numar	%	67
Acizi	-		4	6	9	13.4	54	80.6	50
Directi	-		1	2	5	10	44	88	22
Mordanti	-		1	4.5	-	-	21	25.5	12
Pigmenti textili	-		-	-	-	-	12	100	12
Reactivi	1	6	4	24	1	6	12	64	18
Total numar	1		10		15		143		169
Total, %	0.6		6		8.9		84.5		100

Auxiliari din baia de vopsire, caracteristici generale si aspecte de mediu

Principalii auxiliarii utilizaţi în procesul de vopsire sunt:

- Agenti de udare
- Agenti de dispersare
- Agenti de uniformizare
- Donori de acizi
- Agenti de antispumare
- Acceleratori
- Agenti de complexare

Cu cateva exceptii auxiliarii din procesul de vopsire sunt deversati in apele menajere.Unii dintre aceştia sunt biodegradadabili (ex. alcooli grasi etoxilati, alchil benzen sulfonati), in timp ce altii au un grad de biodegradabilitate redus, dar sunt solubili in apa si pot fi absorbiţi pe nămol activ in instalatiile de epurare.

Există variate tehnici de vopsire :

-vopsirea în masă/vopsirea cu gel, în care colorantul este încorporat în fibra sintetică din timpul obţinerii acesteia ;

-vopsirea cu pigmenti, în care un pigment insolubil, fără afinitate pentru fibră, este fixat pe substratul textil cu ajutorul unui reticulant ;.

- vopsirea in mediul lichid (apa sau alt solvent) care implică difuzia unui colorant dizolvat sau măcar parţial dizolvat în fibră.

Acesta este procesul cel mai întâlnit in vopsirea materialelor textile şi poate fi :

-vopsirea în fibră

-vopsirea firelor;

-vopsirea materialelor textile(materiale ţesute, tricotate, neţesute)

-vopsirea în bucată(covoare, pături, seturi de baie, lenjerie etc.)

Vopsirea se poate realiza discontinuu (prin epuizare) şi semicontinuu şi continuu (prin fulardare)

Vopsirea fibrelor celulozice

Fibrele celulozice pot fi vopsite cu o mare varietate de coloranţi, si anume: direcţi, reactivi, cadă, sulf, coloranţi formaţi direct pe fibră

Vopsirea cu coloranţi reactivi

O treime din coloranţii utilizaţi pentru fibrele celulozice, la ora actuală, sunt cei reactivi. Aceştia sunt aplicaţi prin procedee discontinue, semicontinue şi continue. Coloranţii reactivi sunt coloranţii care formează legătura covalentă cu suportul textil, reacţie ce se desfăşoară în mediul alcalin şi în prezenţă de cantităţi mari de electrolit neutru. In prima etapa a vopsirii are loc adsorbţia colorantului pe fibră iar în etapa a doua reacţia chimică colorant-fibră în mediul alcalin cu formarea legăturii covalente. In final, urmează procesul de îndepărtare a colorantului nefixat (hidrolizat) prin spălari şi săpuniri energice care implică de obicei cantităţi mari de apă.

Pe lângă avantajele semnificative pe care le prezintă vopsirile cu coloranţi reactivi (rezistenţe mari la tratamente ude, nuanţe strălucitoare, gamă variată de culori) există şi o serie de dezavantaje de care trebuie să se ţină cont cum ar fi: concentraţii mari de electrolit neutru, grade de fixare de 50-80 %, consum mare de uree si silicat de sodiu la procedeele semicontinue şi continue, stabilitate redusă a băilor de vopsire atunci când pH-l este alcalin. Slaba fixare a colorantului a fost o problemă de lungă durată, mai ales la grupa coloranţilor pentru fibrele de celuloză, unde se adaugă în mod normal o cantitate semnificativă de sare pentru a îmbunătăţi epuizarea.

Principalele posibilităţi de îmbunătăţire a vopsirii cu coloranţi reactivi sunt:

- Pentru procedele de vopsire discontinuă se propune *utilizarea instalaţiilor de vopsire cu jet* cu Hm scăzut. In acest sens pentru vopsirile la Hm redus, consumul de apă la spălare scade pâna la 50% concomitent cu micşorarea cantităţii de energie. De asemenea se reduce consumul de auxiliari de vopsire cu până la 40 %, aşa cum reise şi din rezultatele prezentate în tabelul 23.

Tabel.23. Valori ale consumurilor de apa , auxiliari, abur si energie

Consumuri	Unitatea de măsură	Procedeul convenţional de vopsire de la Hm 8:1 până la 12:1	Procedeu de vopsire în sistem air-flow de la Hm 4:1 până la 5:1

Apă	l/kg	100 – 150	20 – 80
Auxiliari	g/kg	12 – 72	4 –24
Electrolit neutru	g/kg	80 – 960	20 – 320
Coloranţi	g/kg	5 - 80	5 – 80
Abur	kg/kg	3,6 – 4,8	1,8 – 2,4
Energie electrică	Kw/kg	0,24 – 0,35	0,36 – 0,42

•*Reducerea gradului de stoarcere în procedeul de vopsire fulardare-depozitare la rece.* În procedeul de vopsire semicontinuu fulardare - depozitare la rece, unde se pot vopsi atât ţesături cât şi tricoturi prin utilizarea fulardelor cu volum redus de flotă şi grad de stoarcere mic se reduce consumul de flotă şi totodată prin procedeul de măsurare on-line componentele flotei de vopsire se adaugă în cada fulardului numai în momentul fulardării. Prin aceasta se reduce hidroliza colorantului şi consumurile de auxiliari chimici;

- *Fixarea coloranţilor în procedeul fulardare - depozitare la rece fără silicat.* În acest sens se utilizează coloranţi reactivi cu un grad ridicat de fixare Cantitatea redusă de electrolit utilizat reduce substantivitatea colorantului hidrolizat conducând la reducerea consumului de energie şi de apă ; ..
- *Utilizarea la vopsirea fibrelor celulozice a coloranţilor reactivi polifuncţionali.* Prin aceasta creşte gradul de fixare reducându-se culoarea apelor uzate şi indicle COD. În acest caz se utilizează coloranţi reactivi cu două sau mai multe grupări reactive. Epuizarea ridicată a acestor coloranţi reduce consumul de sare. Totodată prin gradul înalt de fixare se reduce cantitatea de colorant nefixat şi totodată consumul de apă şi energie (Levafix CA, Cibacron FN, drimaren HF)
- *Utilizarea enzimelor la săpunire.* Vopsirea si imprimarea cu coloranţi reactivi implică un numar de etape de sapunire si clatire pentru îndepartarea de pe suportul textil a cantitatii de colorant nereactionat si hidrolizat.. Indepartarea acestora este esentială pentru obtinerea unor rezistente bune la tratamente umede şi implică consumuri mari de energie, apa si auxiliari chimici in intreg procesul de vopsire. Prin utilizarea unui tratament enzimatic la spălare se inlătură colorantul nefixat nu numai de pe fibră ci si din baia de vopsire epuizată.

Vopsirea cu colorantin direcţi [38-40]

Colorantii directi sunt mai putin rezistenti la tratamentele umede. Aceştia sunt folositi datorita usurintei de aplicare, costurilor relativ scazute si proprietatilor bune de migrare. Dezavantajul major al acestor coloranti este rezistenta scazuta la spalare. Colorantul poate fi indepartat de pe materialul din fibre celulozice dupa spalari repetate cu apa. Gradul de epuizare a colorantului depinde in mare parte de afinitatea lui pentru fibra. Prezenta gruparilor sulfonice in molecula de colorant care le confera solubilitate în apa, faciliteaza aplicarea acestora din faza apoasa. Gruparile sulfonice reduc afinitatea vopsirii pe substratul celulozic. Aceasta scadere de afinitate depinde de doi factori:

- Atat fibrele celulozice cat si colorantii directi au incarcare negativa in mediul apos;
- Gruparile sulfonice scad interactiunea apa-colorant si in consecinta scade atractia colorant-fibra.

Pentru îmbunătăţirea rezistentei la tratamente umede a materialelor celulozice vopsite cu coloranti directi se folosesc diferiţi agenti de fixare. Eficienta agentului de fixare poate fi calculata folosind formula:

$$E = D/MV,$$

unde E - gradul de eficienta;
D - procentul de scădere a desorbtiei colorantului, cauzata de fixare;
MV – pretul de cost al agentului de fixare

Printre diferitele metode de retratare ulterioare vopsirii, in scopul imbunatatirii rezistentei la spalare, cele mai utilizate sunt tratamentele cu: formaldehidă, saruri cationice si metalice.Folosirea formaldehidei duce la cresterea gradului de reticulare. Imbunatatirea proprietatilor de rezistenta au loc datorita reactiei dintre doua molecule de colorant si o molecula de formaldehida, astfel formand punti metilenice. Este de asemenea posibil ca o molecula de formaldehida sa reactioneze cu o molecula de colorant si o grupare hidroxil a celulozei. Ambele reactii pot duce la scaderea gradului de desorbtie al colorantilor de pe fibrele celulozice. Datorita gradului mare de reactivitate, formaldehida a fost unul din cei mai folositi agenti de fixare, insă datorita problemelor pe care le pune, este necesara inlocuirea cu alti agenti de fixare.

O metoda alternativa este data de folosirea compusilor cu azot care prin cuplare cu colorantul, duc la cresterea masei moleculare a acestuia si reduc astfel solubilitatea colorantului. Interactiunea dintre colorant si agentul de fixare este data de atractia ionica dintre incarcarea pozitiva a azotului si incarcarea negativa a colorantului. Legarea acestor saruri neutralizeaza incarcarea negativa a colorantului si duce la scaderea solubilitatii in apa a colorantilor.

O alta categorie de agenti de fixare care pot fi utilizati pentru imbunatatirea proprietatilor de rezistenta la tratamentele umede este data de sarurile metalice. Sarurile de cupru nu sunt favorabile mediului datorita ionilor de cupru liberi deversati în efluenti si care pot provoaca probleme de poluare.

O metoda des utilizată este tratamentul cu agenţi de fixare cationici care conduc la cresterea moleculei de colorant in interiorul fibrei ceea ce impiedica desorbtia acestuia de pe suportul textil. In acest sens se recomandă utilizarea unor compuşi pe bază de azot cum ar fi: poliamine, polimine cuaternara, poliamide cuaternara. Diverse studii au aratat ca agentii de fixare non formaldehidici prezinta rezultate de fixare mai buna decat agenţii de fixare formaldehidici.

Vopsirea cu coloranti de sulf [41]

Colorantii de sulf sunt destul de des folositi, datorita pretului de cost scazut, proprietati deosebite ale rezistentelor la spalare si lumina. Sunt insolubili in apa, deaceea trebuie mai intai transformati intr-o forma solubila, cu ajutorul unui agent reducator (de obicei sulfura de sodiu), si numai dupa aceea colorantul poate fi absorbit pe fibra. Dupa vopsirea materialului textil, colorantul este iarasi trasnsformat in forma insolubila prin adagarea u unui agent de oxidare (de obicei dicromat acid). Aceasta etapa confera materialului textil rezistenta la spalare.

Atat sulfura de sodiu cat si dicromatul sunt considerate substante periculoase pentru mediul inconjurator. Folosirea acestor substante genereaza reziduuri nocive in finisarea materialelor textile si efluenti care sunt dificil de tratat si care dauneaza mediului inconjurator.

Dezavantajele folosirii acestor doua substante sunt:

- Continutul mare de sulfura in apele uzate (40-170 mg/l)
- Dicromatul dat in concentratia de crom hexavalent este de 27mg/l in apele uzate
- Mirosul neplacut al apelor uzate rezultate in urma tratarii cu sulfura de sodiu
- Sunt toxice
- In urma folosirii sulfurii de sodiu in operatia de vopsire s-au inregistrat pierderi mari de energie, apa, abur

- Pentru reducerea acestor probleme create de folosirea sulfurii de sodiu si a dicromatului s-a propus folosirea unor compusi netoxici. Substituienti posibili pentru sulfura de sodiu si respectiv dicromatul de potasiu sunt prezentati in urmatorul tabel.(24)

Tabel nr. 24

Substituienti pentru sulfura de sodiu

Glucoza (75%) Dextroze Dextrine Hidrol (resturi de glucoza)
Substituienti pentru dicromat
Peroxid de hidrogen Perborat de sodiu Persulfat de amoniu Bromat de sodiu Iodat de potasiu

Initial s-a incercat determinarea combinarii optime intre zaharurile reducatoare si alcalii.

Dintre substituientii mentionati pentru sulfura de sodiu cele mai bune rezultate s-au obtinut pentru glucoza si dextroza, care dau nuante intense cand sunt folosite cu hidroxid de sodiu.Glucoza are si avantajul unui pret de cost scazut.

Rezistenta la frecare uda	satisfacatoare	Satisfacatoare

- O variantă de reducere a poluării este utilizarea coloranţilor de sulf pre-reduşi (formule lichide cu conţinut de sulf <1%) .Toţi aceşti coloranţi pot fi reduşi fără a folosi sulfit de sodiu, folosind glucoza singură (într-un singur caz) sau în combinaţie cu ditionit, hidroxiacetonă sau acid formidin-sulfinic. Coloranţii stabilizaţi non-pre-reduşi şi fără sulf sunt mult mai scumpi decât celelalte tipuri de coloranţi pe bază de sulf.

Vopsirea lanii

Principalele clase de coloranţi utilizate la vopsirea lănii sunt prezentate în figura 5

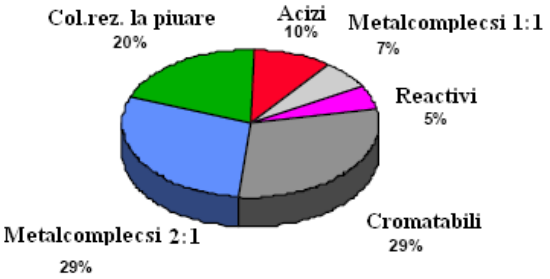

Figure 5 : Consumul de coloranţi utilizati la vopsirea lânii.

Se observă ca, coloranţii cromatabili, la nivel mondial, deţin o pondere importantă deşi creează probleme de mediu, în special prin cantitatea de crom din efluenţi. Pentru reducerea emisiilor de crom din apele reziduale se utilizează mai multe metode:

- adoptarea unor *tehnici de vopsire cu cantitate scăzută şi foarte scăzută, stoichiometrică de crom*, pentru a minimiza cantitatea de crom rezidual în apa uzată finală. Prin utilizarea unor cantităţi mici de saruri de crom la cromarea se obţine un factor de emisie de 50 mg crom per kg de lână tratată, care corespunde la o concentraţie a clorului de 5 mg/l în baia de cromare, când s-a folosit un hidromodul de 10:1;
- utilizarea *coloranţilor reactivi bifuncţionali* care contin grupe reactive de tipul bromoacrilamidă sau vinilsulfat. Datorita gradului ridicat de fixare de fixare, aceşti coloranţi vor putea înlocui coloranţii cromatabili. Principalele caracteristici ale coloranţilor cromatabili şi reactivi sunt prezentate în tabelul 26.

Tabel nr.26. Aspecte comparative între coloranţii cromatabili şi cei reactivi bifuncţionali utilizaţi pentru lână

	Coloranţi cromatabili	Coloranţi reactivi

Mecanism de fixare	Legături ionice, coordinative	Legatura chimica covalenta
Gradul de fixare a colorantului	Vopsirea clasica 83% (*) Vopsirea optimizata <99% (*)	Vopsea optimizata <95% (*)
Proprietati de uniformizare	Proprietati bune de uniformizare	Proprietatile depind de substantele auxiliare şi de combinabilitatea coloranţilor (uniformizarea este dificila fara existenta agenţilor de egalizare)
Rezistenta	Rezistenţe foarte bune	Rezistente comparabile cu a coloranţilor cromatabili
Reproductibilitate	Reproducerea nuanţelor este dificilă	Foarte bună
Proces de vopsire	Doua faze ale procesului de vopsire (vopsirea si cromarea)	O singura faza (dar pentru nuante inchise este necesar un pretratament)

Vopsirea in conditiile de pH controlat (incepand in conditii acide unde apar reactii de reducere si schimbarea pH-ului in unul alcalin atata timp cat temperatura de fierbere este atinsa) va permite o evacuare optima a vopselei cu un minim impact asupra mediului (nu este necesara pentru pentru agenti de egalizare). Un pH tampon poate fi folosit ca si consumator de alcali, in locul neutralizarii baii acide cu alcali ((care vor da un rezultat intamplator). Acesti componenti trebuie sa fie controlati pentru lipsa de periculozitate si posibille formatiuni de produse daunatoare.

- Utilizarea vopsirii izoterme cu pH controlabil (pentru coloranţi acizi sau bazici). Unul dintre avantajele procesului de vopsire controlată prin temperatură înaltă este că nivelul maxim de epuizare al coloranţilor şi al agenţilor de uniformizare a vopsirilor poate fi atins cu o cantitate minimă de agent de egalizare. Când lâna se vopseşte cu coloranţi metalici complecşi, se ating nivele înalte ale epuizării şi vitezei de fixare, prin controlul pH-ului şi prin folosirea de substanţe auxiliare cu afinitate înaltă pentru fibră şi colorant. Viteza mare de epuizare se corelează direct cu nivelele scăzute de crom rezidual în baia de vopsire folosită (10-20 mg/kg de lână tratată, corespunzând la 1-2 mg/l crom în baia de vopsire pentru care s-a folosit o soluţie de 1:10).
- *Folosirea lipozomilor ca auxiliari in vopsirea lanii* cu coloranti acizi.Folosirea lipozomilor ca auxiliari in vopsirea cu coloranti acizi permite o epuizare buna a baii de vopsire la 80^0C in 40 de minute. Avantajele folosirii lipozomilor sunt:
  - deteriorarea superficiala a fibrelor de lana (datorita unei temperaturi scazute produsul devine mai moale la pipait)
  - economie de energie
  - nu se foloseste electrolit
  - incarcatura scazuta de COD in apa reziduala

Pentru amestecurile de lana – poliester pentru a permite difuzia colorantului in fibrele de poliester este necesar sa se utilizeze temperaturi inalte (100^0C) si adaugarea unei concentratii scazute de acceleratori.

- metoda alternativa de vopsire a materialelor din lână prin folosirea enzimelor proteolitice.

Tratamentul enzimatic confera lanii:

- adsorbtia cinetica a colorantului mai mare
- cresterea adsorbtiei totale in cazul tratarii mostrelor de lana cu coloranti acizi, reactivi, sau coloranti metal complexi 1:2.

- imbunatatirea efectului de alb al mostrelor de lana.
- creşterea intensitatii culorii

Diferente importante intre valorile k/s (intensitatea culorii) sunt datorate tipului de proteaza, duratei tratamentului si interactiunii acestora. Valorile k/s pentru majoritatea colorantilor cresc, in comparatie cu mostrele etalon.

.

1.2.5.3.Vopsire poliesterului

În scopul evitării folosirii hidrosulfitului de sodiu în operatiile de tratare ulterioara a PES, se propun două modalităţi diferite:

- folosirea agenţilor reducători bazaţi pe derivaţi ai acidului sulfinic cu lanţuri scurte
- folosirea coloranţilor în suspensie, care pot fi limpeziţi în mediu alcalin prin solubilizare hidrolitică în locul reducerii.

Derivaţii de acid sulfinic cu lanţuri scurte sunt biodegradabili, necorozivi, au toxicitate foarte scăzută şi, spre deosebire de hidrosulfitul de hidrogen, pot fi folosiţi în condiţii de mediu acid, fără a necesita schimbări repetate ale băilor şi modificări de pH (economie de apă şi de energie). Totodată, cu ajutorul coloranţilor ce pot fi îndepărtaţi cu ajutorul bazelor, folosirea hidrosulfitului şi a altor agenţi reducători poate fi evitată.

Agenţii de dispersare pot fi inlocuiti partial sau total prin:

1)înlocuirea lor parţială cu produse pe baza de esteri ai acizilor graşi

2)folosirea amestecurilor de acizi sulfonici.

Prima opţiune este aplicabilă numai pentru formele lichide ale coloranţilor în suspensie.

Aceşti agenţi de dispersare sunt bioeliminabili. Acizii sulfonici prezentată au un grad înalt de bioeliminare.

Vopsirea electrolitică

Vopsirea cu coloranti de cada si sulf implica atât o etapa de reducere, cât si una de oxidare, care se realizează cu ajutorul oxidantilor şi reductorilor. O metodă alternativa atractiva este aceea de a reduce si oxida colorantul prin metode electrochimice.

In electroliza directa, colorantul insusi este redus la suprafata catodului. In electroliza directa puterea de reducere a catodului este transferata in solutie printr-un sistem redox solubil reversibil (de ex., bazat pe proprietatile chimice ale antrachinonei sau pe complecsi de fier). Cu acest sistem redox reversibil, agentul reductor este regenerat in mod continuu la catod, ceea ce asigura o reciclare completa a baii de vopsea si agentului reductor.

Reducerea directa catodică într-o celula electrochimica se aplica colorantilor cu sulf. Baile de vopsire cu coloranti de cada se reduc prin electroliza indirecta.

In final tratamentele de oxidare se pot realiza cu oxidanţi chimici.