

STUDIUL GRADULUI DE AFECTARE AL MEDIULUI LA VOPSIREA MATERIALELOR TEXTILE CU COLORANȚI DIRECȚI

A. Bertea¹, R. Butnaru¹, L. Dobreanu², O. Voroniuc³

¹Universitatea Tehnică, Iași, România

²LACECA, București, Romania

³Universitatea de Medicină Generală și Farmacie, Iași, România

INTRODUCERE

Astăzi, mai mult ca oricând, activitățile economice și sociale sunt tributare asigurării condițiilor de mediu care se regăsesc în starea sistemelor de alimentare cu apă și canalizare, a grijii pentru calitatea apelor de suprafață și subterane, astfel încât acțiunile concrete pentru protejarea sănătății mediului și implicit a vieții omului sunt absolut necesare.

Din cantitatea totală de apă dulce existentă în lume, industria utilizează doar 7%. Industria textilă și în particular sectorul chimic al industriei textile consumă aproximativ 1% din apa industrială, ceea ce înseamnă relativ puțin, dar datorită gradului de poluare a apelor reziduale, importanța ei crește.

Impactul materialelor textile și al proceselor tehnologice aferente obținerii acestora asupra omului și a mediului înconjurător reprezintă o problemă de mare actualitate, interesând atât consumatorul obișnuit cât și autoritățile în domeniu, acordându-se o atenție deosebită introducerii unor reglementări și etichetări corespunzătoare. /2,3/

În prezent, problema majoră din cadrul finisării textile o constituie respectarea prescripțiilor ecologice în cazul apelor uzate rezultate în urma operațiilor tinctoriale (vopsire în primul rând, dar și imprimare).

De aceea, în atenția producătorilor de coloranți și auxiliari pentru vopsire trebuie să existe o permanentă preocupare în conceperea unor produse care, pe lângă unele caracteristici ce privesc în final calitatea produsului finit, trebuie să se încadreze în limitele impuse de legislația ce privește problemele ecologice.

Deși coloranții organici sunt, într-o mică măsură substanțe toxice, sunt necesare măsuri de protecție specifice, cercetările privind contactul între om și produsele colorate fiind mult mai complexe, prin timpul necesar destul de îndelungat și diversitatea metodelor de analiză. /1. Dintre clasele de coloranți cu destinație textilă, coloranții direcți ocupă un loc semnificativ, ca urmare a faptului că sunt destinați cu precădere vopsirii celei mai utilizate fibre textile naturale – este vorba de bumbac, cât și caracteristicilor lor tehnologice

deosebite: paletă coloristică foarte largă, ușurință în aplicare, flux tehnologic simplu.

Lucrarea își propune un studiu aprofundat al impactului ecologic și sanogenetic al coloranților direcți utilizați în industria textilă.

1. PARTE EXPERIMENTALĂ

Coloranții direcți sau substantivi sunt săruri de sodiu ale acizilor sulfonici sau carboxilici ai unor compuși organici de tip azoic cu structura generală $R-SO_3Na$ sau $R-COONa$.

Sunt solubili în apă, au caracter anionic sau grade diferite de asociere în soluție, cu o mare afinitate pentru fibrele celulozice pe care le vopsesc pe baza unui mecanism de adsorbție.

Acești coloranți pot fi clasificați, din punct de vedere tinctorial, în mai multe grupe:

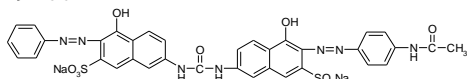
- coloranți direcți obișnuiți
- coloranți direcți rezistenți la lumină
- coloranți direcți retratabili cu săruri metalice
- coloranți direcți retratabili prin diazotare și cuplare. /5/

Din punct de vedere structural, coloranții direcți pot fi clasificați în:

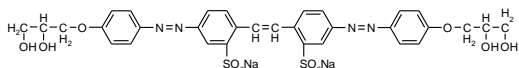
- coloranți direcți monoazoici; cei mai importanți reprezentanți ai acestei grupe sunt
- coloranții derivați de tiazol (derivați de dehidrop-toluidinei) și derivați ai acidului T.
- coloranți direcți disazoici, care pot fi primari sau secundari. Dintre aceștia, coloranții benzidinici au fost sintetizați într-o gamă largă de culori, ca urmare a simplității metodelor de obținere și a nenumăratelor posibilități de variere a structurii.
- coloranți trisazoici – pot fi primari sau secundari; cei primari sunt derivați din
- benzidină sau baze benzidinice
- coloranți direcți stilbenici, care acoperă gama de portocaliu, galben și roșu-brun.
- coloranți derivați ai clorurii de cianuri-coloranți triazinici;
- coloranți dis- și poliazocii complexabili cu cupru. /6/

În lucrare s-au luat în studiu coloranți direcți obișnuiți, precum și direcți rezistenți la lumină:

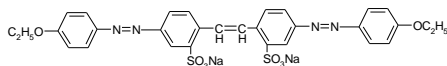
Roșu strălucitor rezistent 4A, Direct Red 23, C.I. 29160



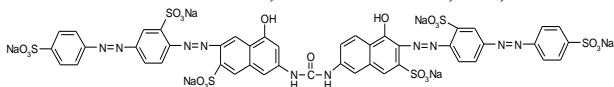
Galben dicorel rezistent EPL (Direct Yellow 126)



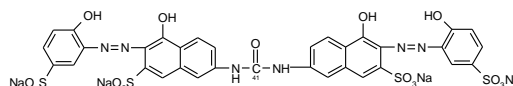
Crisofenină, Direct Yellow 12, C.I. 24895



Sirius brillant red F3B, Direct Red 80, C.I. 35780



Rubiniu dicorel rezistent L2A, Direct Red 83, C.I. 29225



Pentru coloranții : Sirius brillant blau B (Direct Blue 68), , Albastru direct FAL (Direct Blue 199), , Brown Direct LBBN, Durofast Grün GG structura chimică nu este cunoscută.

Toate vopsirile cu fost realizate la raport de flotă (hidromodul) 1 : 20, la 98°C, timp de 60 de minute, adaosul de electrolit (clorură de sodiu variind între 10 și 40%, în funcție de concentrația de colorant.

O diagramă de vopsire generică de vopsire a bumbacului cu coloranți direcți este prezentată în figura 1.

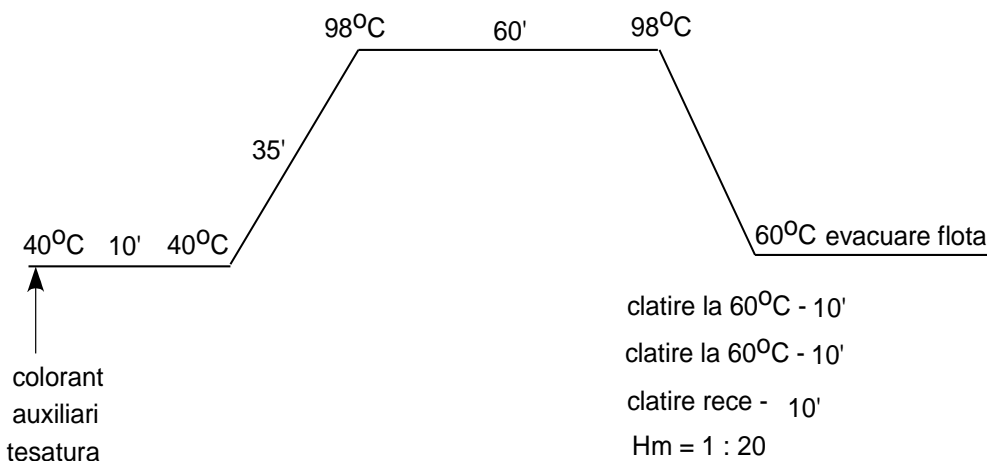


Figura 1. Diagrama de vopsire.

Pentru ca un anumit colorant să poată avea impact asupra mediului este necesar ca-n parte el să se regăsească la sfârșitul procesului de vopsire în apa reziduală, care este direcționată către stațiile de epurare. Măsura în care în cursul procesului de vopsire se realizează fixarea colorantului de materialul textil se exprimă prin intermediul epuizării, care este dată de raportul dintre concentrația de colorant aflat la sfârșitul vopsirii pe materialul textil și cantitatea de colorant aflat inițial în baia de vopsire.

Determinând epuizarea pentru fiecare dintre coloranții analizați la trei concentrații de vopsire (C1<C2<C3) s-au obținut următoarele rezultatele ce sunt prezentate în tabelul 1.:

Analizând datele prezentate în tabelul 1 se constată că în medie gradul de epuizare al coloranților variază între 70-95 %, fiind dependent nu numai de parametrii tehnologici de vopsire, ci și de concentrația de colorant utilizat la vopsire.

Pentru majoritatea cazurilor luate în discuție, gradul de epuizare descrește cu creșterea intensității vopsirii.

Cererile de culori intense de albastru, roșu, galben și negru, impuse de tendințele modei implică vopsiri cu efecte ecologice negative, prin cantitățile de colorant care ajung deversate în efluent.

Pentru unii coloranți însă, gradul de epuizare prezintă valori nesemnificativ mai mici odată cu creșterea intensității vopsirii (respectiv a concentrației de colorant utilizat la vopsire), cazul coloranților Galben dicorel rezistent EPL, Crisofenină, Brown LBBN, Durofast grön GG.

Acest fapt ar putea constitui un criteriu de selecție al coloranților, fiind astfel preferați acei coloranți a căror grad de epuizare variază puțin cu concentrația de colorant utilizată la vopsire, putând fi folosiți atât la obținerea nuanțelor deschise cât și a celor închise fără pierderi cantitative semnificative și fără o poluare suplimentară a efluenților.

Cantitatea de colorant direct care ajunge în

apele reziduale este de aproximativ 5-30 % din cantitatea totală de colorant utilizată, deci se înregistrează pierderi semnificative.

Acest aspect conduce nu numai la costuri mari cu materiile prime, ci ridică și probleme

ecologice, având în vedere efectul negativ pe care îl au asupra mediului înconjurător coloranții, nu numai sub aspectul estetic, dar și sub aspect biologic.

Tabel 1. Valori ale epuizării în funcție de concentrația de vopsire.

Nr. crt.	Colorant	Variantă	Concentrația de colorant la vopsire (%)	Grad de epuizare (%)
1.	Galben dicorel rezistent EPL (C.I. Direct Yellow 1 26)	C1	1	75,5
		C2	0,5	77,7
		C3	0,2	76,3
2.	Roșu strălucitor rezistent 4A (C.I. Direct Red 23)	C1	2,5	95
		C2	1	95,2
		C3	0,5	93,4
3.	Rubiniu dicorel rezistent L ₂ A (C.I. Direct Red 83)	C1	4	56,7
		C2	2	75
		C3	1	70,4
4.	Albastru dicorel rezistent FAL (C.I. Direct Blue 199)	C1	2	51,2
		C2	1	66,8
		C3	0,5	73,7
5.	Crisofenină (C.I. Direct Yellow 12)	C1	0,5	93,7
		C2	0,3	90,7
		C3	0,1	97
6.	Brown Direct LBBN	C1	2	88,8
		C2	0,5	90,9
		C3	0,05	87
7.	Sirius brillant red F ₃ B (C.I. Direct red 80)	C1	2	99,7
		C2	0,5	99,3
		C3	0,05	98,9
8.	Sirius brillant blau B (C.I. Direct Blue 68)	C1	4	73,7
		C2	1	97
		C3	0,1	100
9.	Durofast grîn GG	C1	2	88
		C2	1	90,2
		C3	0,5	91,8

Din acest motiv se impune în primul rând găsirea modalităților de micșorare a încărcării apelor reziduale cu coloranți prin creșterea gradului de epuizare.

Acest lucru se poate realiza prin următoarele căi:

- sintetizarea unor coloranți cu substantivitate și afinitate mărită;
- aplicarea unor procedee de vopsire corespunzătoare din punct de vedere ecologic;
- stabilirea condițiilor optime de vopsire (parametrii tehnologici, concentrație, pH).

Caracteristicile ecologice fundamentale ale flotelor epuizate și ale apelor de spălare în cazul

coloranților direcți sunt prezentate în tabelele nr. 2 și 3.

Intervalul în care se evacuează cele două tipuri de surse este relativ redus (timp tehnologic = 30 minute, exclusiv timpul de alimentare-evacuare), motiv pentru care se poate constitui un efluent general prin amestecarea acestora (dacă procesul de tratare pe efluentul total ar fi favorizat de acest lucru).

Pentru aprecierea încărcării organice, au fost determinate valorile CCO-Cr, reziduu total și volatile la reziduu total pentru fiecare sursă în parte - flota epuizată și flotele de spălare.

Tabel 2. Caracteristici ecologice.

Proprietate	Conc	Galben dicorel rezistent EPL		Roșu direct 4A		Rubiniu dicorel rezistent L ₂ A		Albastru dicorel rezistent FAL		Crisofeni na	
		vopsire	spălare	vopsire	spălare	vopsire	spălare	vopsire	spălare	vopsire	spălare
Aspect		galben, ușor opalescent	gălbui	roz-pal	ușor roz	roșu pal	roz,ușor opalescent	albastru limpede	albastru-verzui	slab gălbui	galben-pal
Temp evacuare		60	32	60	34	60	32	60	35	60	31
CCO	1	7480	350	9229	222	9998	1037	9410	98	2979,2	137,2
	2	3660	290	9998	192	7634	1555	13330	98	2508,8	117,2
	3		220	7691	240	4296	203	3136	98	1411,1	39,2
Reziduu total	1	699	250	13108	416	12400	532	32148	976	23384	520
	2	315	180	11800	408	7084	504	21467	920	18543	478
	3		180	7012	340	4300	380	9564	918	11786	163
Volatile	1	4769	201	12076	304	11652	380	29344	832	12304	403
	2	4402	155	10768	280	6288	292	18769	801	9674	342
	3	4769	82	6168	184	3444	156	6783	796	8524	71

Tabel 3. Caracteristici ecologice.

Proprietate	Conc	Brown LBBN		Sirius red F3B		Sirius blau B		Durofast grün GG -3	
		vopsire	spălare	vopsire	spălare	vopsire	spălare	vopsire	spălare
Aspect		maronie	limpede	roz-pal	limpede,	ușor albastrui	slab albastrui	limpede albastrui	ușor albastrui
Temp evacuare		50	32	50	33	50	32	50	32
CCO	1	4356	40	4881	38	75	176	6272	49
	2	5544	40	4131	66	181	126	5488	49
	3	2376	40	375	66	362	18	2788	49
Reziduu total	1	21800	196	30416	21420	16032	480	21368	163
	2		189	6128	1032	15396	436		156
	3	10287	187	5523	420	1596	320		156
Volatile	1	20784	164	26396	20720	13964	348	20768	106
	2		162	6060	940	12972	348		101
	3	9801	162	5341	336	1276	204		100

Analizând rezultatele prezentate anterior se pot face următoarele observații:

- toate emisiile sunt colorate, gradul de colorare fiind invers proporțional cu gradul de epuizare al coloranților;
- apele reziduale provenite atât de la vopsire cât și de la spălare sunt calde;
- valorile pentru reziduu total (compuși solubilizați și nesolubilizați) se situează în domeniul uzual în toate cazurile studiate. Valori mari se înregistrează în cazul utilizării unei concentrații

mari a colorantului la vopsire, când crește corespunzător și cantitatea auxiliarelor adăugați (clorură de sodiu, carbonat de sodiu). Se poate deci aprecia că valorile pentru acest parametru se datorează, în principal, adaosurilor de substanțe auxiliare utilizate în procesele de vopsire, aceste substanțe regăsindu-se aproape în totalitate în flotele epuizate.

- în cazul flotelor de spălare, valorile obținute pentru reziduu total se situează la un nivel mult mai

scăzut, acestea fiind de 10-12 ori mai mici decât cele corespunzătoare vopsirilor; flotele de spălare conțin, pe lângă colorantul nefixat pe fibră și produși auxiliari, însă în cantitate mult mai mică. De exemplu, în cazul colorantului Sirius Blau B, când s-a obținut un grad de epuizare de 100 % (la o concentrație de 0,1 %), reziduul total, în cazul flotelor de spălare este de 32 mg/l, față de 1596 mg/l valoare ce corespunde flotei epuizate. Se poate aprecia că, din acest punct de vedere aportul flotelor de spălare la încărcarea cu poluanți este scăzută.

- încărcarea organică, exprimată în CCO-Cr, este mare pentru toate flotele epuizate.

Parametrul CCO-Cr constituie o măsură a oxigenului echivalent conținutului de substanțe organice susceptibile de a fi oxidate cu bicromat, în mediu acid. Trebuie menționat faptul că atât compușii volatili (organoclorurați) cât și o serie de compuși stabili (parafine, piridine, ș.a.) se oxidează numai parțial în condițiile de reacție ale metodei.

În general, valoarea CCO-Cr, în cazul flotelor epuizate de vopsire, crește odată cu creșterea concentrației de colorant utilizat la vopsire.

Întrucât flota de vopsire nu conține alți compuși organici în afara colorantului, putem aprecia că, încărcarea organică a efluentului este determinată de cantitatea de colorant rezidual din flota epuizată. Cu cât aceasta va fi mai mare (deci gradul de epuizare mai mic) cu atât valorile CCO-Cr vor înregistra creșteri corespunzătoare.

Același fenomen se înregistrează și în cazul flotelor de spălare, când valoarea CCO-Cr descrește odată cu scăderea concentrației de colorant utilizat la vopsirea corespunzătoare.

Indiferent de gradul de epuizare obținut la vopsire, materialul textil conține o anumită cantitate de colorant fixat superficial și care este îndepărtat de pe material în timpul operației de spălare.

În unele cazuri însă, valorile CCO-Cr obținute nu sunt concludente, având în vedere "răspunsul analitic" slab al colorantului. Acest fapt se datorează probabil structurii mai compacte a coloranților respectivi, cu puține grupe capabile de a se oxida în condițiile de lucru determinate, din acest motiv raportarea la o interpretare teoretică nu este întotdeauna ușor de realizat.

Acest fapt este un indiciu asupra biodegradabilității scăzute a acestor coloranți.

CONCLUZII

Apele uzate provenite de la vopsirea cu coloranți direcți sunt colorate, culoarea fiind cu atât mai intensă cu cât colorantul este caracterizat de capacitate de epuizare mai redusă. Reziduul total are valori limitate, excepție făcând situațiile în care se folosesc intensități mari de vopsire. Încărcarea organică, exprimată prin parametrul CCO-Cr, este importantă în cazul flotelor uzate, crescând o dată cu concentrația de colorant în flota de vopsire.

Bibliografie

1. **Berteș, A.**, *Textile Wastewater Decolorization with Hydrogen Peroxide*, *Bulletin of the Technical University of Iasi*, 1996, XLII (XLVI), Fasc. 3-4, p. 93 – 97.
2. **Romen B.**, *Prezent și perspectivă în chimia textilelor*, Editura Sedcom Libris, Iași, 2001.
3. **Butnaru R., Berteș Andrei, Berteș Anișoara**, *Implicații ecologice și toxicologice ale utilizării coloranților*, *Industria, Ușoară*, nr. 3, 1995, p. 172-174.