

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXVI SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Ekologia we włókiennictwie
w trosce o Ziemię

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

24-26.05.2023 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

XXXVI SEMINARIUM

POLSKICH KOLORYSTÓW

Ekologia we włókiennictwie
w trosce o Ziemię

ZAKOPANE - KOŚCIELISKO

24-26.05.2023 r.

Copyright© 2023 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone. Nakład 65 egzemplarzy.
Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:
PIKTOR Szlaski i Sobczak Spółka Jawna
93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-944176-3-5

Komitet naukowy:

dr hab. inż. Lucyna Bilińska

prof. dr hab. inż. Wojciech Czajkowski

dr inż. Bogumił Gajdzicki

prof. dr hab. inż. Jerzy Szadowski

doc. dr inż. Włodzimierz Szczepaniak

Komitet organizacyjny XXXVI Seminarium

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Jolanta Janicka

Alicja Kawiorska

Stanisław Pruś

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Lucyna Bilińska - wiceprezes SPChK

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Zenon Grabarczyk - skarbnik SPChK

Joanna Szkiela – członek Rady SPChK

Aleksandra Markowska - członek Rady SPChK

Grzegorz Pogoda - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Dominikowski - przewodniczący

Lucjan Szuster - zastępca przewodniczącego

Joanna Lewartowska - sekretarz

Zarząd Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Włodzimierz Dominikowski – prezes

Jolanta Janicka - wiceprezes

Alicja Kawiorska - sekretarz

Teresa Basińska – sekretarz

Elżbieta Dunska - członek

Izabela Oleksiewicz - członek

Spis treści:

Referaty plenarne:

- 1. Perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym w przemyśle włókienniczym**
*dr inż. Anetta Walawska, dr inż. Izabela Kucińska-Król, mgr inż. Joanna Lewartowska,
mgr inż. Joanna Olczyk, dr Natalia. Festinger, dr inż. Edyta Sulak* 7
 - 2. Recykling wody w procesach barwienia materiałów celulozowych barwnikami reaktywnymi. Porównanie efektów zastosowania klasycznych i katalitycznych metod rewaloryzacji ścieków**
*dr hab. inż. Lucyna Bilińska, mgr inż. Magdalena Bilińska,
dr hab. inż. Marta Gmurek prof. PŁ* 23
 - 3. Mechanizmy reakcji w barwieniu barwnikami reaktywnymi kationizowanej celulozy**
*mgr inż. Stanisław Prus, dr hab. inż. Piotr Kulpiński prof. PŁ,
dr inż. Edyta Matyjas-Zgondek, dr hab. inż. Kzysztof Wojciechowski prof. PŁ* 37
 - 4. Narzędzia cyfrowe wspierające zrównoważony rozwój przemysłu włókienniczego**
dr inż. Edyta Sulak 55
 - 5. Postęp proekologiczny w dziedzinie maszyn wykończalniczych**
mgr inż. Tomasz Cieślak, mgr inż. Anna Cieślak 61
 - 6. Oczyszczanie ścieków i odzysk wody ze ścieków włókienniczych zawierających związki miedzi**
*mgr Martyna Gloc, dr inż. Iwona Kucińska-Król,
dr hab. inż. Katarzyna Paździor, dr inż. Renata Żylla* 77
 - 7. Oznakowanie wyrobów włókienniczych**
mgr inż. Piotr Kantor, mgr inż. Agnieszka Pietrzak 87
 - 8. Odporność na światło barwników reaktywnych na kationizowanej celulozie**
*mgr inż. Stanisław Prus, dr hab. inż. Piotr Kulpiński prof. PŁ,
dr inż. Edyta Matyjas-Zgondek, dr hab. inż. Kzysztof Wojciechowski prof. PŁ,
mgr inż. Joanna Rutowicz* 91
 - 9. Działania proekologiczne w wykończalnictwie**
mgr inż. Zenon. Grabarczyk 101
 - 10. Technologia i stosowane środki chemiczne w procesie prania i konserwacji użytkowych wyrobów włókienniczych**
dr inż. Bogumił Gajdzicki, mgr inż. Stanisław Prus 111
- Materiały do badań i oceny odporności wybarwień**
Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki 6


Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Dążąc do ujednoczenia zasad i metod oceny wytwarzanych w kraju barwnych wyrobów włókienniczych prowadzimy działania w zakresie ciągłej sprzedaży następujących artykułów do badań i oceny odporności wybarwień zgodnych z wprowadzonymi w Polsce normami europejskimi PN EN ISO 105.

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02;
Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03;
ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06;
Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03;
Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04;
Tkanina towarzysząca akrylowa (w metrach), PN EN ISO 105 F05;
Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10;
Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01;
Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09;
Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F02;
Tkanina towarzysząca bawełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F09;
Tkanina towarzysząca wełniana (w metrach) PN EN ISO 105 F01.



Certificate of Conformity	
SDC ECE Non-Phosphate Detergent A	
Product Code: 2408, 2420	
Unit Size	2kg Tub, 15kg Box
Batch:	B18
Year of Manufacture:	2009
Statement of Conformity	
<p>This is to certify that the SDC ECE Non-Phosphate Detergent A has been produced and independently tested to conform to the specifications of ISO 105 C06:2001 and ISO 6330:2000</p>	
Independent Testing	
<p>Where applicable, to ensure that all results are accurate, unbiased and impartial, testing is carried out in 3rd party UKAS Accredited Test Laboratories and sampling is conducted using ISO guidelines as a minimum requirement.</p>	
Internal Master Standards	
<p>Continuity of SDC ECE Non-Phosphate Detergent A over time, between and within batches, is vital to give consistent test results and enable accurate comparison of test specimens to performance requirements. SDC ECE Non-Phosphate Detergent A is compared during every test to a Historic Internal Master Standard, which guarantees no drift in performance over time.</p>	
Packaging	
<p>Please ensure that the product is retained in its original SDC packaging, which contains the correct batch details. All product packaging is tested to ensure there are no contaminants that could cause product degradation to occur. Pack sizes are measured and approved using UK weights and measures act.</p>	
Signed:	
	M Yare – Managing Director

Przykładowy wzór certyfikatu

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403
tel.: 42 632 89 67 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i każdy piątek w godzinach 12.00 – 15.00.

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu w podanych terminach, udziela mgr inż. Jolanta Janicka. W pozostałe dni tygodnia prosimy o kontakt mailowy:

joljanicka@interia.pl
kolorystycai@kolorystycai.org.pl

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy razem z produktem specjalny certyfikat zgodności, którego przykładowy wzór prezentujemy obok.

Zainteresowane osoby i instytucje prosimy o składanie pisemnych zamówień na wyżej wymienione artykuły. Oczekujemy również propozycji rozszerzenia dostępnej listy artykułów zgodnie z potrzebami.

Perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym w przemyśle włókienniczym

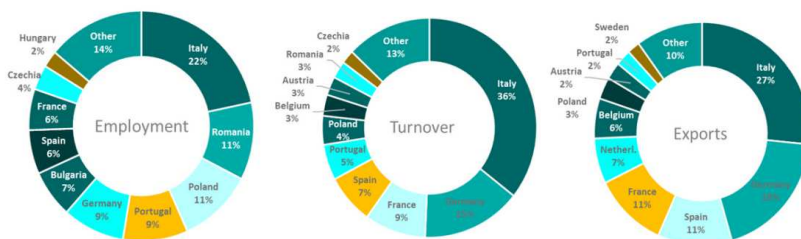
Anetta Walawska, Iwona Kucińska-Król, Joanna Lewartowska,
Joanna Olczyk, Natalia Festinger, Edyta Sulak
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny

Abstrakt

Europejski i polski przemysł włókienniczy stoi obecnie przed wyzwaniem transformacji z linearnego modelu gospodarki, który charakteryzuje się niskimi wskaźnikami wykorzystania, ponownego użycia, naprawy wyrobów włókienniczych i recyklingu włókien, i w którym często przy projektowaniu i produkcji odzieży nie traktuje się priorytetowo jakości, trwałości i zdolności do recyklingu na model gospodarki o obiegu zamkniętym (cyrkularny). W niniejszym opracowaniu przedstawiono zarys Strategii UE na rzecz zrównoważonych tekstyliów o obiegu zamkniętym, mającej na celu stworzenie bardziej ekologicznego, bardziej konkurencyjnego i nowoczesnego sektor, bardziej odpornego na globalne wstrząsy.

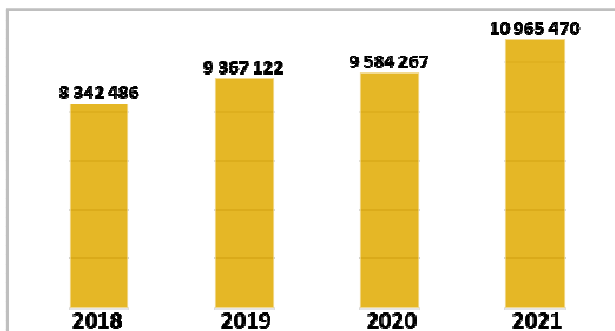
1. Wstęp

Przemysł włókienniczy i odzieżowy odgrywa ważną rolę w gospodarce Unii Europejskiej (UE). W 2021 r. osiągnął on obroty w wysokości 147 mld EUR (81,6 mld EUR z tekstyliów, a 65,3 mld EUR z odzieży), zatrudniając ponad 1,3 mln osób w 143 000 firm [1]. Spośród państw członkowskich UE, Włochy mają największy wkład w branżę odzieżowo-tekstylną, zarówno pod względem liczby osób zatrudnionych - rzędu 22 % (w Polsce 11 %), obrotów – rzędu 36 % (w Polsce 4 %), jak i eksportu – 27 % (w Polsce 3 %) (Rys. 1) [1].



Rys. 1. Wkład państw członkowskich UE w zakresie zatrudnienia, obrotu i eksportu dla branży tekstylna-odzieżowej w 2021 r. [1]

W Polsce w latach 2018-2021 zaobserwowano wzrost wartości produkcji sprzedanej wyrobów włókienniczych (Rys. 2) [2].



Rys 2. Wartość produkcji sprzedanej wyrobów włókienniczych w Polsce w latach 2018-2021 [tys. zł] [2]

Wg danych Euratex, 2022 [1]: udział mikroprzedsiębiorstw w strukturze przedsiębiorstw w UE (zatrudniających do 9 osób) wynosi 88,8 %, małych i średnich (10-249 osób) – 11,0 %, zaś dużych (powyżej 250 osób) – tylko 0,2%. Zatem 99,8 % firm w branży tekstylna-odzieżowej to mikro i MŚP. W podziale na sektory: 67% firm to firmy produkujące odzież, a 33% - tekstylia.

Z puli 6 mln ton odpadów pokonsumpcyjnych pochodzących z gospodarstw domowych, załedwie 33 % to strumień odpadów podlegającym selektywnym zbiórkom (ok. 2 mln ton), z czego 1,2 mln ton to odpady sortowane do ponownej sprzedaży (60 %), a ok 0,8 mln ton (40%) - przeznaczone do recyklingu [1]. Przewiduje się, że do 2025 r. ponad 30 % wyrobów będzie zawierać włókna pochodzące z recyklingu. Europejczycy oczekują zrównoważonych tekstyliów. 80% respondentów uważa, że odzież powinna dłużej być w obiegu, 77% Europejczyków zgadza się, że ubrania powinny być wykonane wyłącznie z materiałów, które mogą być poddane recyklingowi [1].

Efektywność energetyczna ma kluczowe znaczenie dla przemysłu tekstylnego i odzieżowego oraz dla zmniejszenia emisji CO₂. Każdego roku przemysł stara się zużywać mniej energii, a tym samym emitować mniej CO₂ [1].

2. Linearny i cyrkularny model gospodarki

Obecnie gospodarka UE w większości sektorów jest w dużej mierze linearna i funkcjonuje zgodnie ze schematem: weź – użyj – wyrzuć. W gospodarce liniowej łańcuch wartości zaczyna się od produkcji dóbr z surowców, przykładowo bawełny i dostarczenia ich do punktu sprzedaży.

Po zakupie produkt służy użytkownikowi do czasu, aż się zepsuje lub właściciel z innych

powodów nie będzie go już chciał, np. stał się niemodny. Wówczas użytkownik kupuje nowy produkt, a stary, wyrzuca. Jedynie 12 % surowców wtórnych i zasobów ponownie trafia do gospodarki. Wiele wyrobów psuje się zbyt łatwo, nie można ich ponownie użyć, naprawić ani poddać recyklingowi lub są to wyroby jednorazowego użytku [3].

Jednym z podstawowych wyzwań, przed którymi staje obecnie sektor włókienniczy i odzieżowy, jest bardziej efektywne gospodarowanie zasobami surowców tj. transformacja w kierunku **gospodarki o obiegu zamkniętym** GOZ (ang. *circular economy*), w którym surowiec raz wprowadzony do cyklu produkcyjnego jak najdłużej pozostaje w obiegu produkcyjnym (Rys. 3).



Rys.3. Schemat gospodarki o obiegu zamkniętym [4]

Przejęcie z obecnego, zorientowanego na gospodarkę linearną systemu produkcji i konsumpcji wyrobów włókienniczych na system o obiegu zamkniętym jest procesem, który obejmuje: zmianę sposobu projektowania w kierunku ekoprojektowania, modyfikację produkcji, sprzedaży, dłuższego użytkowania, zbierania i ponownego przetwarzania tekstyliów.

Cyrkularność w przemyśle włókienniczym można osiągnąć przede wszystkim poprzez ekoprojektowanie, cyrkularne modele biznesowe, rozwój i promowanie technologii recyklingu oraz zmiany w zachowaniach konsumentów. Wg Komisji Europejskiej nowe modele biznesowe o obiegu zamkniętym, obejmują modele: „produkt jako usługa”, usługi związane ze zwrotami, zbieranie przedmiotów używanych i usługi naprawy [5]. Z kolei EEA (2021) [6] stwierdza, że istnieją cztery główne typy modeli biznesowych, z których każdy wspiera transformację w kierunku obiegu zamkniętego: • zapewnienie trwałości produktów; • modele oparte na dostępie (wynajem i leasing); • zbiórka i odsprzedaż tekstyliów; • recykling i ponowne wykorzystanie materiałów.

Przejsie na gospodarke o obiegu zamknietym jest glownym priorytetem Komisji Europejskiej i jest postrzegane jako szansa na sprowadzenie wiekszej produkcji z powrotem do UE, przy jednoczesnym zminimalizowaniu wplywu na srodowisko i klimat. Dlatego tez Komisja Europejska w dniu 30.03.2022 r. opublikowala **Strategie UE na rzecz zrównoważonych wyrobów włókienniczych w obiegu zamknietym**, której glównym celem jest stworzenie spójnych ram i wizji transformacji w sektorze włókienniczym, zgodnie z którymi do 2030 r. wyroby włókiennicze wprowadzane na rynek UE będą trwałe i nadające się do recyklingu, w znacznym stopniu wykonane z włókien wtórnych, wolne od substancji niebezpiecznych i produkowane z poszanowaniem praw socjalnych i srodowiska. Konsumenci będą dluzej korzystali z wysokiej jakosci wyrobów włókienniczych po przystepnej cenie, *fast fashion* wyjdzie z mody, a oplacalne ekonomicznie uslugi w zakresie ponownego użycia i naprawy będą powszechnie dostepne. W konkurencyjnym, odpornym na kryzysy i innowacyjnym sektorze włókienniczym producenci będą ponosili odpowiedzialność za swoje produkty w całym łańcuchu wartosci, takze wtedy, gdy staną się one odpadami. Ekosystem włókienniczy o obiegu zamknietym będzie się rozwijal dzięki wystarczającym zdolnościom w zakresie innowacyjnego recyklingu włókien, natomiast spalanie i składowanie wyrobów włókienniczych zostanie ograniczone do minimum [5].

3. Kluczowe działania na rzecz zrównoważonych wyrobów włókienniczych w obiegu zamknietym [5]

Wprowadzenie obowiązkowych wymogów dotyczących ekoprojektowania

Wydluzenie okresu użytkowania wyrobów włókienniczych jest najskuteczniejszym sposobem znacznego zmniejszenia ich wplywu na klimat i srodowisko.

Kluczową rolę w realizacji tego dążenia odgrywa projektowanie produktów. Wady jakościowe pod względem malej odporności wybarwień na światło, tarcie i czynniki mokre, niskiej wytrzymałości mechanicznej lub jakości zamków błyskawicznych i szwów, należą do glównych powodów, dla których konsumenci wyrzucają wyroby włókiennicze [7]. Większa trwałość umożliwi konsumentom dluzsze użytkowanie odzieży, tekstyliów wyposażenia wnętrz oraz wyrobów technicznych, a jednocześnie wesprze modele biznesowe o obiegu zamknietym, takie jak ponowne użycie, wypożyczanie i naprawa, uslugi zwrotu i handel detaliczny towarami używanymi, w sposób umożliwiający obywatelom zaoszczędzenie kosztów.

Na efektywność srodowiskową wyrobów włókienniczych wplywają takze: sklad surowcowy materiałów, obecność substancji potencjalnie niebezpiecznych lub utrudniających recykling odpadów włókienniczych, z których mniej niż 1 % wykorzystuje się na całym świecie do produkcji nowych wyrobów włókienniczych [8]. Szacuje się, że około 20 % selektywnie zbieranych używanych wyrobów włókienniczych w Europie jest poddawanych down-cyklingowi w celu wyko-

rzystania ich jako czystościwo do użytku przemysłowego lub do innych zastosowań [9], natomiast reszta zostaje utracona.

Fakt, że włókna są często ze sobą mieszane (np. poliester z bawełną), utrudnia recykling ze względu na małą dostępność technologii umożliwiających oddzielanie odpadów włókienniczych według surowców. Ponadto elastan, często dodawany w celu zwiększenia funkcjonalności tkanin i dzianin, może utrudniać ich recykling. W przypadku recyklingu termomechanicznego mieszanie różnych rodzajów poliestru może mieć również negatywny wpływ na przetwarzanie odpadów włókienniczych i jakość produktów recyklingu [10].

Ważnym aspektem ekoprojektowania jest wdrożenie kryteriów bezpiecznych i zrównoważonych chemikaliów i materiałów ujętych w rozporządzeniu REACH [11].

Dążenie do osiągnięcia zerowego poziomu emisji zanieczyszczeń w produkcji wyrobów włókienniczych przyświeca również zmianie dyrektywy w sprawie emisji przemysłowych [12] oraz trwającemu przeglądowi dokumentu referencyjnego dotyczącego najlepszych dostępnych technik (BAT) (BREF) dla przemysłu włókienniczego [13].

Zaprzestanie niszczenia niesprzedanych lub zwróconych wyrobów włókienniczych

Komisja proponuje wprowadzenie obowiązku przejrzystości, zgodnie z którym duże przedsiębiorstwa będą musiały publicznie ujawniać liczbę produktów, które wyrzucają i niszczą, w tym wyrobów włókienniczych, oraz sposoby ich dalszego przetwarzania pod kątem przygotowania do ponownego użycia, recyklingu, spalania lub składowania.

Ważnym elementem wspierającym takie podejście są nowoczesne, precyzyjne narzędzia cyfrowe, użyte w procesie projektowania, produkcji i konserwacji odzieży co pozwala na bardziej dynamiczne reagowanie na potrzeby konsumentów, co z kolei przekłada się na zmniejszenie wysokiego odsetka zwrotów odzieży kupowanej przez Internet, zachęca do produkcji na zamówienie, a tym samym poprawia wydajność procesów przemysłowych i zmniejsza ślad węglowy handlu elektronicznego [5].

Zwalczanie zanieczyszczenia mikrodrobinami plastiku

Jednym z głównych źródeł niezamierzonego uwalniania mikrodrobin plastiku są wyroby włókiennicze wykonane z włókien syntetycznych. Szacuje się, że około 60 % włókien wykorzystywanych w odzieży stanowią włókna syntetyczne, głównie poliester [14], a ilość ta stale rośnie. Ponieważ największa ilość mikrodrobin plastiku uwalnia się w ciągu pierwszych 5–10 prań, szybka moda, która wiąże się z rosnącym wykorzystaniem włókien syntetycznych, ma duży wpływ na zanieczyszczenie mikrodrobinami plastiku. Z samych ścieków z pralek co roku uwalnianych jest do 40 000 ton włókien syntetycznych [15].

Komisja planuje zwalczanie zanieczyszczenia mikrodrobinami plastiku poprzez odpowiednie projektowanie wyrobów, zmiany w procesie produkcji - prania wstępnego w zakładach produkcyjnych, etykietowania i promowania innowacyjnych materiałów. Wśród innych możliwości znajdują się: • filtry do prałek, które mogą zmniejszyć nawet o 80 % ilość substancji uwalnianych podczas prania [16], • opracowanie łagodnych detergentów, • wytyczne dotyczące pielęgnacji i prania, • utylizacja odpadów włókienniczych po wycofaniu z użytku, • przepisy dotyczące lepszego oczyszczania ścieków i osadów ściekowych.

Wprowadzenie wymogów informacyjnych i cyfrowego paszportu produktu

Komisja planuje wprowadzenie cyfrowego paszportu produktu dla wyrobów włókienniczych, opartego na obowiązkowych wymogach informacyjnych dotyczących obiegu zamkniętego i innych kluczowych aspektów środowiskowych. Wyroby włókiennicze sprzedawane na rynku UE będą opatrzone etykietą, na której wyraźnie zidentyfikowany jest skład surowcowy i wskazane wszelkie części nietekstylne oraz kraj, w którym odbywa się proces produkcji („made in”) [5].

Potwierdzenie ekologiczności zrównoważonych wyrobów włókienniczych

Kontrole, wykazały, że 39 % informacji dotyczących zrównoważonego rozwoju w sektorze włókienniczym, odzieżowym i obuwniczym może być fałszywych lub wprowadzać w błąd [17]. Komisja proponuje zmiany w przepisach, dzięki którym konsumenci będą otrzymywać informacje o handlowej gwarancji trwałości oraz informacje dotyczące naprawy, a także informacje o ekologiczności („zielony”, „przyjazny dla środowiska”, „dobry dla środowiska”, „neutralny dla klimatu do 2030 r.”), o ile będą one potwierdzone odpowiednim oznakowaniem ekologicznym. Komisja przewiduje także wykorzystanie metod oznaczania śladu środowiskowego [18] do potwierdzenia ekologiczności wyrobów.

Szczególnym źródłem rosnących obaw jest prawdziwość twierdzeń dotyczących ekologiczności w odniesieniu do stosowania w odzieży włókien z tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu, nie włókien, lecz sortowanych butelek PET. Oprócz ryzyka wprowadzenia konsumentów w błąd, taka praktyka nie jest zgodna z modelem o obiegu zamkniętym dla butelek PET, które mogą być wykorzystywane w systemie recyklingu w obiegu zamkniętym materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością i podlegają obowiązkowi w zakresie rozszerzonej odpowiedzialności producenta, w tym opłatom, aby osiągnąć cele określone w przepisach UE dotyczących produktów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych [19] i opakowań [20].

Rozszerzona odpowiedzialność producenta oraz wspieranie ponownego użycia i recyklingu odpadów włókienniczych

Wymagania w zakresie rozszerzonej odpowiedzialności producenta wspierają usprawnianie selektywnej zbiórki odpadów i ich późniejsze zagospodarowania zgodnie z hierarchią postępowania z odpadami. Rozszerzona odpowiedzialność producenta może stanowić zachętę do projektowania produktów, które sprzyja obiegowi zamkniętemu w całym cyklu materiałowym i w którym uwzględnia się etap wycofania produktów z użytku [5].

Szereg państw członkowskich UE już wprowadziło lub rozważa wprowadzenie wymagań w zakresie rozszerzonej odpowiedzialności producenta w odniesieniu do wyrobów włókienniczych, biorąc pod uwagę wynikający z przepisów UE dotyczących odpadów obowiązek wprowadzenia selektywnego zbierania odpadów włókienniczych do dnia 1 stycznia 2025 r. Komisja zaproponuje, aby znaczna część składek wnoszonych do systemów rozszerzonej odpowiedzialności producenta była przeznaczana na środki zapobiegania powstawaniu odpadów i przygotowanie do ponownego użycia [5].

Komisja rozważa również wprowadzenie wymogu, aby selektywnie zbierane odpady włókiennicze z gospodarstw domowych i podobne odpady były przygotowywane do ponownego użycia jako niezbędny pierwszy krok, który przyspieszy przygotowanie do ponownego użycia, ponowne użycie i naprawę oraz zmniejszy ilość odpadów przetwarzanych w sposób znajdujący się niżej w hierarchii postępowania z odpadami [5].

4. Kształtowanie transformacji przemysłu włókienniczego w kierunku GOZ [5]

W celu przyspieszenia transformacji ekologicznej i cyfrowej konieczne jest tworzenie ścieżek przejściowych, które mogą obejmować zobowiązania dotyczące obiegu zamkniętego i modeli biznesowych o obiegu zamkniętym, działania mające na celu wzmocnienie trwałej konkurencyjności, cyfryzacji i odporności, a także określenie konkretnych inwestycji potrzebnych do przeprowadzenia dwojakiej transformacji.

Istotne są również działania na rzecz odwrócenia nadprodukcji i nadmiernej konsumpcji odzieży – rezygnacja z *fast fashion*. Obowiązkowe wymogi dotyczące projektowania zrównoważonych wyrobów włókienniczych w obiegu zamkniętym, które zostaną wprowadzone na podstawie rozporządzenia w sprawie ekoprojektowania dla zrównoważonych produktów, wydłużą okres użytkowania odzieży. Zmiana nawyków zakupowych konsumentów jest trudna, chyba że przedsiębiorstwa zapewnią nowe modele biznesowe o obiegu zamkniętym, takie jak modele „produkt jako usługa”, usługi związane ze zwrotami, zbieranie przedmiotów używanych i usługi naprawy. Chociaż te nowe modele nadal stanowią rynek niszowy, wykazano, że wydłużają one okres użytkowania wyrobów włókienniczych oraz stanowią opłacalną i przystępną cenowo alternatywę dla *fast fashion* [21]. Ponieważ szybka moda wiąże się z rosnącym wykorzystaniem włókien syntetycznych, przejście na bardziej zrównoważone modele biznesowe zmniejszy za-

również zależność producentów odzieży od paliw kopalnych, jak i ich wpływ na zmianę klimatu i zanieczyszczenie mikrodrobinami plastiku.

Konieczne są działania mające na celu zapewnienie uczciwej konkurencji i zgodności na dobrze funkcjonującym rynku wewnętrznym [5]. Będą one polegać na utworzeniu zorganizowanej koordynacji i współpracy między krajowymi organami odpowiedzialnymi za egzekwowanie przepisów oraz usprawnienie praktyk nadzoru rynku. Nowo utworzona Unijna Sieć ds. Zgodności Produktów [22] będzie koordynować i wspierać praktyki transgranicznego nadzoru rynku w UE w obszarach priorytetowych, które zostaną zaproponowane przez właściwe organy, oraz zapewniać międzysektorową koordynację między różnymi grupami współpracy administracyjnej, takimi jak grupa współpracy administracyjnej ds. oznakowania chemikaliów i wyrobów włókienniczych.

Wyzwania związane z globalnym rynkiem i coraz bardziej złożonymi łańcuchami dostaw, a także wzrost liczby produktów sprzedawanych w internecie w UE wymagają bardziej zdecydowanych środków egzekwowania prawa, aby zapewnić bezpieczeństwo konsumentów i dobrze funkcjonujący rynek wewnętrzny.

Aby zwalczać naruszenia praw własności intelektualnej, Komisja stworzy unijny zestaw narzędzi przeciwko podrabianiu produktów określający zasady wspólnego działania, współpracy i wymiany informacji między posiadaczami praw, pośrednikami, zarówno w internecie, jak i poza nim, oraz organami ścigania, takimi jak organy celne, policja i organy nadzoru rynku. Komisja opracowuje również wspólny plan działania w zakresie technologii przemysłowych w odniesieniu do obiegu zamkniętego, którego celem jest **usprawnienie badań naukowych i innowacji oraz inwestycji w przemyśle**, w tym w zakresie recyklingu wyrobów włókienniczych. Potwierdzono to w niedawno opublikowanym badaniu [23] poświęconym skuteczności obecnych zdolności w zakresie recyklingu odpadów włókienniczych, w którym podkreślono potrzebę wprowadzania dalszych innowacji w celu zwiększenia tych zdolności.

Przyszłe inicjatywy badawcze zostaną określone przez partnerstwa publiczno-prywatne oraz zapewnią wiodącą pozycję i doskonałość ekosystemu. Przykładowo partnerstwo „Made in Europe” [24] będzie wspierać cyfrową, konkurencyjną, ekologiczną, społecznie zrównoważoną i odporną produkcję i wykorzystanie tekstyliów.

Ogłoszone zostaną specjalne zaproszenia do składania wniosków w celu dalszego rozwijania technologii i procesów zwiększania skali napraw, poprawy zbierania i sortowania, zwiększania zdolności przemysłu UE w zakresie recyklingu wyrobów włókienniczych [25], a także zwiększania recyklingu włókien i wykorzystania zawartości włókien pochodzących z recyklingu w ramach programów takich, jak Europejski Instytut Innowacji i Technologii (EIT), „Horyzont Europa”, LIFE [26]. Ekosystem włókienniczy może również skorzystać z możliwości oferowa-

nych przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego, który wspiera transformację w regionach i udostępnia fundusze na badania naukowe i innowacje, cyfryzację, konkurencyjność MŚP, rozwój umiejętności, łączność cyfrową, projektowanie produktów o zamkniętym cyklu życia i procesy produkcji.

Komisja będzie zachęcać przedsiębiorstwa z ekosystemu włókienniczego do udziału w inicjatywach mających na celu stworzenie przestrzeni danych Europejskiego Zielonego Ładu oraz przestrzeni danych dotyczących produkcji, aby ułatwić wymianę i ponowne wykorzystanie danych między przedsiębiorstwami. Szersze wsparcie dla innowacji cyfrowych zapewnia sieć europejskich centrów innowacji cyfrowych, która będzie rozwijać infrastrukturę cyfrową niezbędną do testowania nowych technologii cyfrowych oraz pomagać pracownikom w sektorze w lepszym zrozumieniu możliwości, jakie niesie ze sobą cyfryzacja, i w aktualizowaniu ich technologicznej wiedzy fachowej.

Państwa członkowskie odgrywają również kluczową rolę w zapewnianiu wsparcia na rzecz badań, innowacji i inwestycji, m.in. poprzez wykorzystanie pożyczek i dotacji w ramach Instrumentu na rzecz Odbudowy i Zwiększania Odporności (RRF). Na przykład Portugalia przedstawiła już swoje plany wsparcia inwestycji mających na celu modernizację i rozwój krajowego bioprzemysłu o obiegu zamkniętym, aby zwiększyć włączanie biomateriałów do wyrobów włókienniczych. Francja planuje rozwijać innowacje w różnych dziedzinach, w tym w zakresie recyklingu i ponownego włączenia materiałów pochodzących z recyklingu, przy czym wśród pięciu materiałów priorytetowych wymienia się wyroby włókiennicze. Włochy rozważają utworzenie centrów recyklingu, które będą zbierać, sortować i przetwarzać odpady włókiennicze. Ponadto wiele elementów w planach krajowych odnoszących się do innowacji i cyfryzacji może zapewnić wsparcie dla ekosystemu, np. poprzez zakup sprzętu cyfrowego.

Ekosystem włókienniczy wymaga wysoko wykwalifikowanej siły roboczej, aby uwolnić potencjał możliwości zatrudnienia, jakie niesie ze sobą transformacja cyfrowa i ekologiczna, ponieważ jedynie 13 % siły roboczej posiada wysokie kwalifikacje [27]. Sektor ten ma trudności z przyciągnięciem wykwalifikowanych młodych talentów, a MŚP działające w ekosystemie włókienniczym borykają się z brakiem wykwalifikowanych pracowników.

Wspieranie **bardziej ekologicznych i sprawiedliwych łańcuchów wartości ponad granicami i między kontynentami** pozwoli zapewnić, aby wyroby włókiennicze konsumowane w UE i poza nią były produkowane z uwzględnieniem zarówno aspektów społecznych (równouprawnienie płci, eliminacja naruszeń praw człowieka i praw pracowniczych, w tym pracy dzieci, dyskryminacji, pracy przymusowej, problemów związanych z bezpieczeństwem i higieną pracy oraz niesprawiedliwych płac), jak i środowiskowych na całym świecie.

5. Ślad węglowy

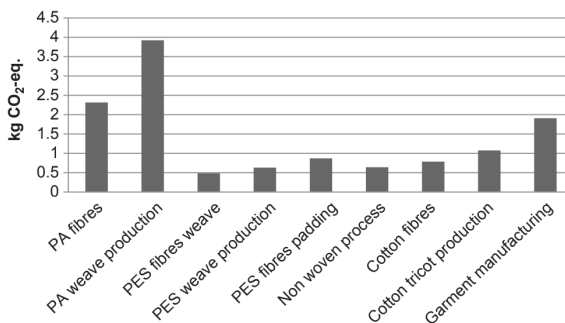
Ślad węglowy jest uproszczeniem śladu środowiskowego, który zawiera również inne składowe: zużycie energii, wpływ na siedliska i emisje czynników rakotwórczych, ślad wodny itd. [28]. Ślad węglowy zazwyczaj uwzględnia wszystkie gazy cieplarniane zidentyfikowane przez Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu: dwutlenek węgla, metan, podtlenek azotu, wodorofluorowęglowodory, perfluorowęglowodory i sześć fluorków siarki. W atmosferze kilogram każdego z tych gazów powoduje inny stopień wpływu ze względu na inny czas przebywania. W badaniu śladu węglowego zwykle wykorzystuje horyzont czasowy 100 lat [28]. Wpływ innych gazów cieplarnianych niż dwutlenek węgla przelicza się tak by otrzymać jednostkę: kilogram ekwiwalentu dwutlenku węgla (kg CO₂-eq) [29].

Zarówno liczenie śladu środowiskowego jak i śladu węglowego zawarte są w normie ISO14040, która stanowi standard oceny cyklu życia (LCA). Norma ta została po raz pierwszy opublikowana w 1997 roku. Ocena cyklu życia polega na określeniu definicji, celu i zakresu, analizie danych, interpretacji, a także ocenie wpływu na środowisko [28]. W liczeniu śladu węglowego niezbędne jest właściwe określenie jednostki funkcjonalnej, która pozwala chociażby na porównanie dwóch produktów ze sobą. Przykładowo w przypadku wyrobów włókienniczych jednostką funkcjonalną może być „noszenie koszulki codziennie przez dwa lata”. Lepszej jakości koszulka może początkowo mieć większy wpływ na środowisko niż koszulka gorszej jakości. Jednakże w przypadku, gdy trwalsza koszulka będzie użytkowana trzy razy dłużej niż tańsza, to wyniki śladu węglowego staną się niższe dla koszulki lepszej jakości [28].

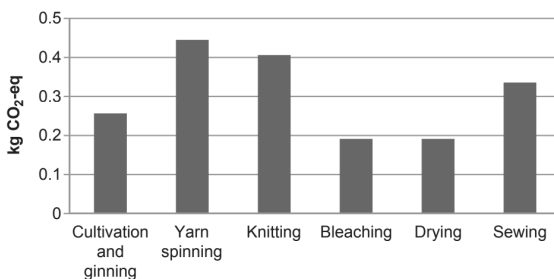
Głównym wyzwaniem jest znalezienie odpowiednich danych inwentaryzacyjnych. Ślad węglowy można stosować w wielu skalach, od pojedynczych produktów (np. koszulka T-shirt) po korporacje (np. Adidas, Nike) i przemysł krajowy (np. przemysł włókienniczy w Polsce, USA). Metodologie i standardy istotne dla badania zależą od skali i jego celu [28]. Dane, dotyczące emisji gazów cieplarnianych są dostępne w wielu bazach danych (np. Ecoinvent) dla większości powszechnych procesów przemysłowych. W przypadku włókien i materiałów włókienniczych szczególne wyzwanie stanowi fakt, że łańcuchy wartości mogą być długie i złożone. W związku z tym znalezienie odpowiednich danych inwentaryzacyjnych może być trudne [28].

Podczas liczenia śladu węglowego należy wziąć pod uwagę procesy produkcyjne obejmujące m.in. produkcję włókien, produkcję przędzy, produkcję tkanin czy dzianin, obróbkę na mokro, wykończanie i szycie. Co więcej należy pamiętać również, że przy produkcji odzieży część materiału często stanowi odpad. Licząc ślad węglowy produktu należy uwzględnić również straty materiałowe na każdym etapie produkcji [28]. W analizie śladu węglowego wykorzystuje się metodę liczenia „od kołyski do bramy” (ang. *cradle-to-gate*), która uwzględnia proces od wydo-

bycia surowców do momentu opuszczenia przez produkt bramy zakładu przemysłowego. Metoda „od kołyski po grób” (ang. *cradle-to-grave*) uwzględnia natomiast proces od wytworzenia produktu przez jego użytkowanie po zakończenie jego cyklu życia. Proces obejmujący dodatkowo recykling, czyli założenie, że produkt nie trafia do kosza po zakończeniu etapu jego użytkowania, ale zostaje w całości ponownie wykorzystany zwany jest metodą „od kołyski do kołyski” (ang. *cradle-to-cradle*) [30-31].



Rys. 4. Wyniki śladu węglowego dla procesów w produkcji pojedynczej kurtki składającej się z materiałów mieszanych (poliamid, poliester i bawełna) [28].



Rys. 5. Wyniki śladu węglowego dla procesów w produkcji koszulki z czystej bawełny [28].

Przeprowadzone badania polegające na zbadaniu śladu węglowego produktów włókienniczych wskazują, że produkcja przędzy i tkanin, obróbka na mokro i procesy szycia w zakładach produkcyjnych mogą stanowić znaczną część śladu węglowego odzieży od kołyski do bramy w porównaniu z etapem uprawy (Rys. 4 i 5).

Pełny cykl życia wyrobów włókienniczych obejmuje procesy związane z wydobyciem surowców (uprawa, wydobycie ropy naftowej, leśnictwo), dystrybucją, sprzedażą detaliczną, użytkowaniem (transport do i ze sklepu, pranie) oraz obróbką wycofanych z eksploatacji produktów. Zazwyczaj produkcja i użytkowanie (transport, pranie) są ze względu na wysoką energochłonność, najważniejszymi czynnikami przyczyniającymi się do powstawania śladu węglowego [32].

Prowadzone badania nad wyliczeniem śladu węglowego mówią o tym, że ślad węglowy jednej części odzieży od kołyski do bramy wynosi około 0,7-36 kg CO₂-eq, a od kołyski do grobu 1-18 kg CO₂-eq. Dla porównania ślad węglowy 1 kilograma wołowiny to około 14-32 kg CO₂-eq, a 100 km transportu samochodowego to około 10 kg CO₂-eq [33]. Ślad węglowy różni się w zależności od materiału z jakiego odzież jest wykonana. Przykładowo najniższy ślad węglowy wykazują materiały zawierające węgiel biogeniczny, który - zmagazynowany we włóknach - jest uważany za pochłaniacz dwutlenku węgla. Taka właściwość wpływa na wręcz ujemny potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (GWP, ang. *global warming potential*) [34]. Bawełna została uznana za jedną z upraw najbardziej wymagających wody i pestycydów. Około 53% pól uprawnych na całym świecie jest nawadnianych [35]. Jednakże pomimo wpływu produkcji materiałów bawełnianych na środowisko uznaje się, że materiały syntetyczne i sztuczne przyczyniają się do większej degradacji środowiska naturalnego.

Najlepszym rozwiązaniem byłaby uprawa bawełny organicznej [35].

Poza śladem węglowym branża tekstylna-odzieżowa wpływa również znacząco na ślad energetyczny, który wyjaśnia koszt zmian klimatu spowodowany uwalnianiem dwutlenku węgla podczas produkcji i zużycia energii przez każdego człowieka. Środowiskowy koszt emisji CO₂ stale rośnie w wyniku rosnącego tempa urbanizacji, intensywnej działalności przemysłowej, zmiany klimatu oraz zmiany w użytkowaniu gruntów rolnych [36]. Szacuje się, że jednostkowe zapotrzebowanie 1 kilograma odzieży na energię wynosi średnio 126,05 MJ. Emisja CO₂ z przemysłu tekstylnego szacowana jest na około 2% całkowitej przemysłowej emisji na świecie co stanowi około 0,18 gigaton na rok [37].

W różnych krajach zużycie energii może być różne. W Indiach najwięcej energii pochłania proces barwienia (25,6%), a produkcja włókien sztucznych – 21,0% całej energii zużywanej przez sektor włókienniczy. W USA największą ilość energii zużywa się do produkcji pary i napędzania silników maszyn przemysłowych (po 28%) [36]. Nie ma możliwości osiągnięcia zerowego śladu energetycznego pozostawionego przez produkt tekstylny. Lokalne, krajowe i międzynarodowe projekty i kampanie dotyczące zarządzania energią, oszczędzania energii i zrównoważonej produkcji stale rosną we wszystkich krajach rozwiniętych i rozwijających się na świecie [36]. Sektor tekstylna-odzieżowy stanowi ważną branżę z punktu widzenia zmienności surowcowej, etapów obróbki, parków maszynowych oraz rodzajów i ilości zużywanej energii. Energia stanowi jeden z głównych składników kosztów wyrobu włókienniczego i powinna stanowić główny problem wynikający z wydajności produkcji i podejścia do ochrony środowiska [36].

6. Przeszkody i polityki związane z przejściem na model gospodarki o obiegu zamkniętym

Funkcjonująca obecnie gospodarka linearna utrudnia pomyślnie przyjęcie modeli gospodarki o obiegu zamkniętym. Autorzy raportu [9] zidentyfikowali przeszkody, które wpływają na taki stan rzeczy (Rys. 6).

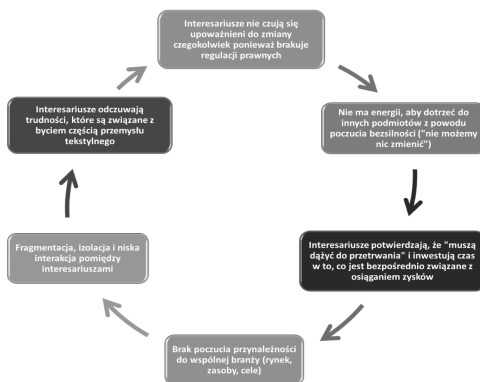
Aby wesprzeć przejście na model gospodarki o obiegu zamkniętym można stosować następujące polityki [9]:

Budżetowe: • Inwestycje ad hoc i/lub zwolnienie z podatku, • Obniżenie podatku VAT na towary używane i usługi naprawcze, • Inwestycje w BAT, • Podatek od materiału pierwotnego, • Granty lub nagradzanie obiecujących start-upów, • Dotacje.

Polityka produktowa: • Wymagania związane z ekoprojektowaniem, dotyczące możliwości naprawy, trwałości produktu i jego recyklingu, • Oznakowanie ekologiczne UE, • Europejskie Zielone zamówienia publiczne, • Standardy dotyczące jakości i minimalnej trwałości, • Zakaz stosowania substancji zakłócających możliwości zwiększenia recyklingu, • rozszerzona odpowiedzialność producenta, • Zasady projektowania produktów z celami w zakresie zwiększonej możliwości ponownego użycia, naprawy i recyklingu.

Polityka dotycząca odpadów: • Zakaz generowania odpadów produkcyjnych, • Cele zbiórki odpadów, • Cele dotyczące możliwości recyklingu, • Przypisywanie procesom utylizacji lub spalania odpadów kosztów wyższych niż koszty sortowania i recyklingu.

Wzmacnianie współpracy: • Organizacja schematów logistyki zwrotnej i stymulacja współpracy detalistów, • Wspólna logistyka, • Rozpoczęcie inicjatyw społecznych i współpracy, • Zapewnienie szkoleń na poziomie korporacyjnym, • Współpraca między podmiotami przetwarzającymi surowce i odpady, • Dostęp do informacji technicznych, • Dostępność części zamiennych i umiejętności naprawy (w rozsądnych cenach) [9].



Rys. 6. Elementy, które mogą utrudniać transformację na gospodarkę o obiegu zamkniętym [9]

7. Analiza SWOT modelu linearnego i cyrkularnego przemysłu włókienniczego [9]

W tabeli 1 przedstawiono analizę SWOT europejskiego przemysłu włókienniczego działającego według modelu gospodarki linearnej i cyrkularnej.

Tabela 1. Zestawienie analizy SWOT europejskiego przemysłu włókienniczego działającego według modelu gospodarki linearnej i cyrkularnej [9]

	Gospodarka linearna	Gospodarka cyrkularna
Mocne strony	<ul style="list-style-type: none"> - Firmy tekstylne z UE działają na skalę globalną, sprawując kontrolę nad najwyższym szczeblem tekstylnych łańcuchów dostaw - Dobrze ugruntowany łańcuch dostaw i systemy sprzedaży detalicznej, oba skonfigurowane do działania liniowego z dużą i szybką przepustowością nowych kolekcji mody. Można to postrzegać jako samostabilizujący się efekt blokady prowadzący do dominacji na rynku. - Dominacja dużych marek modowych na rynku połączona z systemem detalicznym. - Oszczędności kosztowe dzięki logistyce skali i możliwości eksternalizacji kosztów społecznych i środowiskowych. - Przemysł włókienniczy znajdujący się w UE specjalizuje się w tekstyliach technicznych i odzieży wysokiej jakości, a zysk jest większy niż w przypadku odzieży, tekstyliów domowych itp. - Innowacje techniczne i funkcjonalne w sektorze mody specjalistycznej (np. odzież, inteligentne tekstylia) 	<ul style="list-style-type: none"> - Firmy tekstylne z UE działają na skalę globalną, sprawując kontrolę nad najwyższym szczeblem tekstylnych łańcuchów dostaw - Dobrze ugruntowane łańcuchy dostaw i systemy sprzedaży detalicznej nadal istnieją, ale należy je dostosować, aby poradzić sobie z przyjmowaniem i obsługą produktów za pośrednictwem logistyki zwrotów. - Duże marki modowe prawdopodobnie nadal będą dominować na rynku i w systemie sprzedaży detalicznej - Oszczędności kosztów wynikające z ekonomii skali logistyki nadal mają zastosowanie, ale być może w mniejszym stopniu. - - Funkcjonalne tekstylia i odzież wysokiej jakości mogą zyskać na popycie wewnętrznym UE - W nowej gospodarce o obiegu zamkniętym lokalne przedsiębiorstwa mogą mieć przewagę konkurencyjną nad markami mającymi siedzibę poza Europą.
Słabe strony	<ul style="list-style-type: none"> - Duży udział importu tekstyliów wskazuje na duże uzależnienie UE od światowych dostaw surowców i wyrobów gotowych, zwłaszcza w odniesieniu do surowców włóknistych i taniej siły roboczej w krajach rozwijających się. - Uzależnienie od importu tekstyliów do konsumpcji w UE utrudnia zrównoważony łańcuch dostaw. - Stosunkowo niska innowacyjność techniczna i funkcjonalna w branży modowej rekompensowana jest szybkością zmieniających się cech konstrukcyjnych. - Krajowa produkcja UE stanowi jedynie niewielką część całkowitych obrotów sektorów. 	<ul style="list-style-type: none"> - Dla wielu mieszanek opartych na liniowej gospodarce o obiegu zamkniętym będzie wyzwaniem wymagającym zaangażowania najwyższego kierownictwa, nowego podejścia do projektowania produktów, pozyskiwania materiałów, spełnienia minimalnych standardów jakości itp. - Coraz większy nacisk na trwałą i nadającą się do ponownego użytku odzież, którą można naprawić, zmniejszy wielkość konsumpcji i zmusić istniejące marki do poszukiwania nowych sposobów zarabiania pieniędzy. Mogą to być wyższe ceny odzieży wyższej jakości, oferowanie usług naprawczych i nie tylko.

Szanse	<p>- Wysoki popyt rynkowy na tanie produkty modowe spowodowane bardzo krótkimi cyklami życia i wysokimi wskaźnikami zastępowalności produktów modowych ze względu na szybko zmieniające się trendy projektowe i malejący cykl życia ubrań (jakość produktów)</p> <p>- Konsumentom w UE mającym stosunkowo wysoką siłę nabywczą i skłonność do konsumowania/ użytkowania tanich produktów</p> <p>- Stale wysoki popyt na krótkotrwałe produkty modowe ze względu na:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kulturowy nawyk konsumentów do robienia modowych zakupów jako zajęcia rekreacyjnego i przedkładania mody nad jakość produktu • Ogólne preferencje konsumentów dotyczące odzieży nowej w przeciwieństwie do niechęci do odzieży używanej - kojarzony z niższym statusem społecznym <p>- Konsumpcja odzieży używanej pozostaje ogólnie niska w porównaniu z konsumpcją nowej odzieży,</p> <p>- Brak zobowiązań prawnych, takich jak rozszerzona odpowiedzialność producenta, sprzyja eksternalizacji kosztów społecznych i środowiskowych.</p>	<p>- Wraz z większą dostępnością krajowych dostaw włókien i tkanin pochodzących z recyklingu zmniejszy się zależność producentów od surowców pierwotnych o niestabilnych cenach.</p> <p>- Tworzenie wartości krajowej przemysłu tekstylnego UE może wzrosnąć w wyniku relokacji części łańcucha produkcyjnego z powrotem w UE.</p>
Zagrożenia	<p>- Wrażliwość przystosowanego do masowej sprzedaży sektora tekstylnego na kryzysowe zakłócenia w sprzedaży oraz obniżone zaufanie konsumentów obserwowane podczas lockdownu Covid 19. Konsekwencją jest gromadzenie niesprzedanych towarów, które zamieniają się w niewykorzystane odpady.</p> <p>- Przyszłe zmiany legislacyjne w prawie dotyczącym odpadów mogą nałożyć rozszerzoną odpowiedzialność producenta, która pociąga za sobą bardziej rygorystyczne obowiązki w zakresie odbioru i recyklingu tekstyliów pokonsumpcyjnych.</p> <p>- Wysoki stopień fragmentacji i globalizacji w całym łańcuchu wartości wyrobów włókienniczych utrudnia wdrażanie bardziej zrównoważonych/obiegowych podejść oraz lepszą sprawiedliwość społeczną i prawa pracownicze.</p> <p>- Rosnąca susza i degradacja gleby spowodowana globalnym ociepleniem zagraża rolnej produkcji bawełny w kluczowych krajach rozwijających się. Konsekwencją mogą być braki w dostawach surowców włóknistych, a co za tym idzie wzrost cen surowców.</p> <p>- Rosnąca świadomość społeczna na temat zanieczyszczenia mikroplastikiem w środowisku może prowadzić do spadku akceptacji przez konsumentów włókien syntetycznych (takich jak poliester) i może prowadzić do zaostreżenia wymogów prawnych.</p>	<p>- Prawdopodobny brak akceptacji przez konsumentów materiałów pochodzących z recyklingu w produktach modowych oraz wyższe ceny produktów wyższej jakości</p> <p>- Wprowadzenie rozszerzonej odpowiedzialności producenta i innych działań regulacyjnych/politycznych na rzecz gospodarki o obiegu zamkniętym w ramach unijnego zielonego ładu może ograniczyć możliwość eksternalizacji kosztów społecznych i środowiskowych.</p> <p>Doprowadzi to do prawdy o kosztach na rynku i ograniczy sprzedaż taniej odzieży niskiej jakości.</p>

8. Literatura:

1. Facts & Key Figures of the European Textile and Clothing Industry, Euratex 2022
2. Dane statystyczne GUS 2023 (Wartość produkcji sprzedanej wyrobów przemysłowych według działów, grup i klas PKWiU - dane ogólnopolskie)
3. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pl/ip_20_420
4. <https://www.europarl.europa.eu>
5. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52022R2926&from=EN>

6. <https://www.eea.europa.eu/pl>
7. How Ecodesign can make our textiles circular, ECOS (2021)
8. EMF (2017), A new Textiles Economy: Redesigning fashion's future
9. JRC (2021), Circular economy perspectives in the EU Textile sector
10. Komisja Europejska (2021), Study on the technical, regulatory, economic and environmental effectiveness of textile fibres recycling
11. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE
12. <https://ec.europa.eu/environment/industry/stationary/ied/evaluation.htm>
13. <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/textiles-industry>
14. Plastic in textiles: towards a circular economy for synthetic textiles in Europe, EEA (2021)
15. Investigating options for reducing releases in the aquatic environment of microplastics emitted by (but not Intentionally added in) products, Eunomia (2018)
16. I.E. Napper i in., The efficiency of devices intended to reduce microfibre release during clothes washing, (2020)
17. https://ec.europa.eu/info/live-work-travel-eu/consumer-rights-and-complaints/enforcement-consumer-protection/sweeps_en
18. Zalecenie Komisji (UE) 2021/2279 z dnia 15 grudnia 2021 r. w sprawie stosowania metod oznaczania śladu środowiskowego do pomiaru efektywności środowiskowej w cyklu życia produktów i organizacji oraz informowania o niej
19. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko (Tekst mający znaczenie dla EOG), PE/11/2019/REV/1 (Dz.U. L 155 z 12.6.2019)
20. Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (Dz.U. L 365 z 31.12.1994, s. 10)
21. EEA (2021), Business Models in a Circular Economy
22. Ustanowiona na podstawie rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1020 z dnia 20 czerwca 2019 r. w sprawie nadzoru rynku i zgodności produktów oraz zmieniającego dyrektywę 2004/42/WE oraz rozporządzenia (WE) nr 765/2008 i (UE) nr 305/2011, PE/45/2019/REV/1 (Dz.U. L 169 z 25.6.2019, s. 1)
23. Komisja Europejska (2021), Study on the technical, regulatory, economic and environmental effectiveness of textile fibres recycling
24. https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/research_and_innovation/funding/documents/ec_rtd_he-partnership-made-in-europe.pdf
25. <https://www.bbi.europa.eu/about/circular-bio-based-europe-joint-undertaking-cbe-ju>
26. https://cinea.ec.europa.eu/life_en
27. Badanie aktywności ekonomicznej ludności, Eurostat (2019)
28. G. Peters, M. Svanström, S. Roos, G. Sandin, B. Zamani, Carbon footprints in the textile industry, Handb. Life Cycle Assess. Text. Cloth. (2015) 3–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100169-1.00001-0>
29. B. Cimatti, G. Campana, L. Carluccio, Eco Design and Sustainable Manufacturing in Fashion: A Case Study in the Luxury Personal Accessories Industry, Procedia Manuf. 8 (2017) 393–400 <https://doi.org/10.1016/J.PROMFG.2017.02.050>
30. J. Kulczycka, Gospodarka o obiegu zamkniętym w polityce i badaniach naukowych, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków, 2019
31. M.Q.B. Tan, R.B.G. Tan, H.H. Khoo, Prospects of carbon labelling - a life cycle point of view, J. Clean. Prod. 72 (2014) 76–88
32. S. Roos, G. Sandin, B. Zamani, G. Peters, Environmental assessment of Swedish fashion consumption. Five garments - sustainable futures. A Mistra Future Fashion Project 2 Report, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2015
33. M. de Vries, I.J.M. de Boer, Comparing environmental impacts for livestock products: a review of life cycle assessments, J. Clean. Prod. 128 (2010) 221–228
34. T. Helin, L. Sokka, S. Soimakallio, K. Pingoud, T. Pajula, Approaches for inclusion of forest carbon cycle in life cycle assessment – a review, GCB Bioenergy. 5 (2013) 475–486 <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/gcbb.12016>
35. S. Rana, S. Karunamoorthy, S. Parveen, R. Fangueiro, Life cycle assessment of cotton textiles and clothing, Handb. Life Cycle Assess. Text. Cloth. (2015) 195–216. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100169-1.00009-5>
36. S. Palamutcu, Energy footprints in the textile industry, Handb. Life Cycle Assess. Text. Cloth. (2015) 31–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100169-1.00002-2>
37. E.W.T. Ngai, C.K.M. To, V.S.M. Ching, L.K. Chan, M.C.M. Lee, Y.S. Choi, P.Y.F. Chai, Development of the conceptual model of energy and utility management in textile processing: A soft systems approach, Int. J. Prod. Econ. 135 (2012) 607–617. <https://doi.org/10.1016/J.IJPE.2011.05.016>

Recykling wody w procesach barwienia materiałów celulozowych barwnikami reaktywnymi. Porównanie efektów zastosowania klasycznych i katalitycznych metod rewaloryzacji ścieków

L. Bilińska^{1,2}, M. Bilińska^{1,2}, S. Bujnowicz¹, M. Gmurek¹

¹Politechnika Łódzka, Katedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, 93-005 Łódź, ul. Wólczarska 213

²Zakład Włókienniczy Biliński Sp.j., 95-050 Konstancinów Łódzki, ul. Mickiewicza 29

Streszczenie

Zrównoważony rozwój i ekologia są obecnie najbardziej aktualnymi tematami zarówno w gospodarce, technice, jak i nauce. Niniejsza praca przybliży zagadnienia związane z ochroną zasobów wodnych. Oczyszczanie i recykling wody w przemyśle włókienniczym stanowi obecnie zagadnienie szeroko rozważane przez naukowców. Światowi potentaci produkcji maszyn dla wykańczalnictwa także starają się nadążyć za tym trendem. Nie ograniczają się wyłącznie do wprowadzania rozwiązań ograniczających zużycie wody w procesach technologicznych, ale proponują urządzenia do jej oczyszczania i recyklingu. Z kolei farbiarnie skutecznie stosują te rozwiązania. Wśród najchętniej stosowanych metod oczyszczania ścieków włókienniczych znajdują się techniki zaawansowanego utleniania, czyli AOP (advanced oxidation processes). Wśród AOP wiodące techniki to ozonowanie i utlenianie odczynnikiem Fentona. W pracy poddano rozważaniom zastosowanie tych dwóch klasycznych technik w celu recyklingu wody technologicznej w powtórnym barwieniu. Omówiono wyniki zgodności kolorystycznej ΔE_{CMC} dla próbek tekstylnych wybarwionych z użyciem recyklowanej wody. Wyniki uzyskane dla klasycznych AOP porównano z tymi dla nowoczesnych AOP, czyli odpowiednio katalitycznego ozonowania i procesu elektro-Fenton.

Abstract

Sustainable development and environmental protection are the most up-to-date topics in the economy, technology, and science. This work presents issues related to the conservation of water resources. Textile wastewater purification and recycling are currently topics of high scientific concern. World tycoons of textile finishing machinery are also trying to keep up with this trend. They do not limit themselves to introducing solutions minimizing water consumption in technological processes but also offer water purification and recycling devices. In turn, dye houses effectively use these solutions. Among the most frequently used methods of textile wastewater treatment are advanced oxidation processes (AOP). The leading AOPs are ozonation and oxidation with Fenton's reagent. The paper considers using these two classic techniques to recycle process water in re-dyeing. The results of the ΔE_{CMC} color parameter of textile samples dyed with

recycled water are discussed in this paper. The results obtained for classical AOPs were compared with those achieved by us for modern AOPs, i.e., catalytic ozonation and electro-Fenton process, respectively.

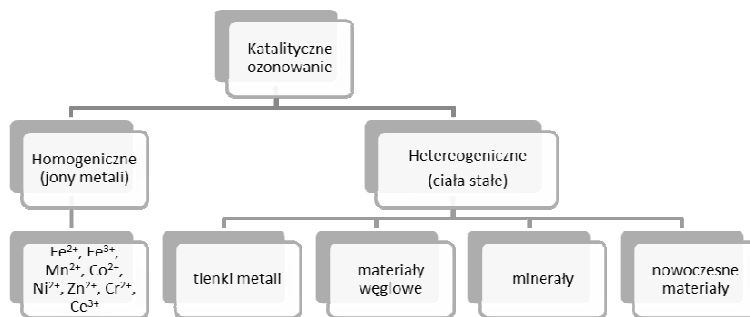
Wstęp

Zagadnienia ochrony środowiska już od ponad 30 lat stanowią istotny wyznacznik projektowania i stosowania procesów technologicznych, także w uszlachetnianiu wyrobów tekstylnych. Ograniczanie zużycia surowców, zasobów i energii to podstawa działań pro-ekologicznych. Nie zaskakuje fakt, iż po raz kolejny międzynarodowe targi włókiennicze ITMA 2023 odbywające w Mediolanie nastawione są na prezentację „zielonych” technologii i urządzeń. Zrównoważony rozwój i gospodarka cyrkularna (Sustainability and Circularity) to jeden z podstawowych zakresów tematycznych ITMA 2023. Wystawcy na swoich stanowiskach targowych będą starali się przedstawić swoje produkty jako najbardziej wpisujące się w ten trend. Niemniej jednak większość prezentowanych rozwiązań będą to zapewne rozwiązania typu BAT, czyli najlepsze dostępne techniki. BAT to najefektywniejszy i najbardziej nowoczesny stopień rozwoju danej działalności i metod jej prowadzenia, wskazujący na praktyczną możliwość zastosowania danych technik do zapewnienia, co do zasady podstaw dla określania granicznych wartości emisji ustalonych w celu zapobiegania i tam gdzie to nie jest w praktyce możliwe, w celu generalnego obniżenia emisji i jej oddziaływania na środowisko jako całość [1]. Nie jest to podejście nowe. Wytyczne do wdrażania BAT były znane już w 2003 roku wraz z publikacją unijnej Dyrektywy IPPC (Dyrektywa 96/61/WE, tzw. Dyrektywa IPPC (ang. Integrated Pollution Prevention and Control).

Obecnie zauważalnym realnie nowym trendem będzie proponowanie przez znane w świecie włókienniczym marki o ugruntowanej pozycji produktów z zakresu ochrony środowiska. Przykładem może być czołowy niemiecki producent maszyn włókienniczych, który będzie wystawiał oprócz nowych typów maszyn barwiących nową generację urządzenia do oczyszczania i recyklingu wody technologicznej. Można zatem spodziewać się, że trend ten znajdzie naśladowców i następni producenci znani z branży włókienniczej będą aktywnie partycypować w rynku technologii ochrony środowiska.

W branży uszlachetniania tekstyliów można wyróżnić trzy główne zakresy, w których efektywnie daje się ograniczać oddziaływanie środowiskowe. Najbardziej rozpowszechnionym z pośród nich jest recykling energetyczny polegający na odzyskiwaniu ciepła „odpadowego” z wody technologicznej i gazów (np. po suszeniu i stabilizacji). Drugim bardzo ważnym działaniem jest ograniczanie zużycia surowców poprzez stosowanie nowoczesnych technologii (np. barwienie przy niskiej krotności kąpieli, „barwienie reaktywne” bez użycia soli). Trzecim działaniem, które z kolei wymaga użycia najbardziej zaawansowanych środków jest recykling wody.

W obecnej sytuacji, w której światowy deficyt wody staje się faktem, powtórne wykorzystanie ścieków jest koniecznością. Przemysł włókienniczy, a zwłaszcza wykańczalnictwo jest jedną z najbardziej wodochłonnych branż. W operacjach uszlachetniania zużywa się średnio 100 – 300 litrów wody na kilogram tekstyliów, ale wartość ta może wynieść nawet 900 l/kg w przypadku wykańczania niektórych nietypowych materiałów [2]. Natomiast jakościowo ścieki przemysłu włókienniczego zawierają szereg trudno degradowanych zanieczyszczeń. Obecność chlorków, siarczanów, fosforanów, metali, barwników, utrwalaczy barwników na bazie formaldehydu, zmiękczaczy na bazie węglowodorów, czy wosków sprawia, że oczyszczanie ścieków włókienniczych może wymagać zaawansowanych metod [3]. Dla potrzeb recyklingu szczególnie ważne jest skuteczne odbarwienie ścieków. Chętnie stosowanymi metodami odbarwiania ścieków włókienniczych są te wykorzystujące silne utleniacze chemiczne, takie jak reaktywne formy tlenu, czyli ROS (reactive oxygen species). Grupa technik wykorzystujących ROS to zaawansowane procesy utleniania (AOP), a wśród nich najchętniej stosowane to ozonowanie i utlenianie odczynnikiem Fentona [4]. Skuteczność AOP w oczyszczaniu ścieków nieulegających biodegradacji wynika z wysokich potencjałów utleniających ROS (m. in. HO^\bullet – 2,81V, O_3 – 2,07V, O_2 – 1,23V). Poszczególne AOP różnią się jedynie sposobem, w jaki wytwarzane są ROS. Reakcja Fentona polega na katalizowanym jonami Fe^{2+} rozkładzie nadtlenu wodoru w wyniku czego jako główny ROS tworzy się rodnik hydroksylowy [4]. Z kolei w ozonowaniu wykorzystywany jest ozon, który jest silnym utleniaczem, ale jednocześnie w wyniku reakcji następczych produkuje także inne ROS, w tym rodnik hydroksylowy. Nowoczesne AOP polegają na zwiększeniu efektywności produkcji ROS [5]. Nową odmianą ozonowania jest katalityczne ozonowanie, natomiast elektro-Fenton stanowi unowocześnioną odmianę utleniania odczynnikiem Fentona. Podstawą działania katalitycznego ozonowania jest zastosowanie katalizatora, którego rolą jest bardziej efektywne rozkładanie ozonu w kierunku bardziej efektywnych ROS (ROS o wyższym potencjale redukcyjno-utleniającym niż molekularny ozon). Katalizatorami w tym procesie może być szereg rozmaitych substancji, a mechanizm katalityczny różny (transfer elektronów ozonokatalizator, hydratacja zanieczyszczeń, adsorpcja ozonu lub zanieczyszczenia na katalizatorze, mechanizm Langmuir–Hinshelwood) [5,6]. Podstawowe typy katalizatorów przedstawiono na Rys.1. Z kolei innowacją procesu elektro-Fenton jest wprowadzanie jonów Fe^{2+} do układu reakcyjnego w wyniku elektrolitycznego roztwarzania materiału anodowego, zamiast stosowania soli żelaza. Dodatkową przewagą tego procesu jest zachodzenie procesów redukcyjno-utleniających w obszarze elektrodowym. Oznacza to, iż przy powierzchni anody mogą być wytwarzane ROS, będące produktami rozkładu H_2O i H_2O_2 .



Rys. 1. Katalizatory stosowane w katalitycznym ozonowaniu [6]

W pracy poddano rozważaniom zastosowanie dwóch klasycznych technik ozonowania i utleniania odczynnikami Fentona w celu recyklingu wody technologicznej w powtórnym barwieniu. Omówiono wyniki zgodności kolorystycznej ΔE_{CMC} dla próbek tekstylnych wybarwionych z użyciem recyklowanej wody. Wyniki uzyskane dla klasycznych AOP porównano z tymi dla nowoczesnych AOP, czyli odpowiednio katalitycznego ozonowania i procesu elektro-Fenton.

Warunki eksperymentu

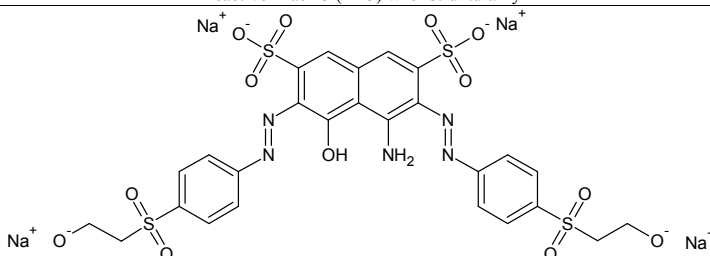
Ścieki

Oczyszczaniu poddano ścieki zawierające barwnik C.I. Reactive Black 5 ,RB5, w postaci handlowej jako Remazol Black B 133% z firmy DyStar (EU). Ponadto ścieki zawierały: środek pomocniczy Perigen LDR – Textilchemie Dr. Petry Co. (Niemcy), NaCl, NaOH, Na₂CO₃ – produkty techniczne.

Tabela 1. Charakterystyka ścieków poddanych oczyszczaniu

Wskaźnik	Wartość, mg/L
Stężenie barwnika (RB5)	750
NaCl stężenie	75 000
pH	10,6
COD	3440
TOC	1790

Reactive Black 5 (RB5) wzór strukturalny



Ozonowanie

Ozonowanie prowadzono w szklanym reaktorze o objętości 1 l, pracującym w sposób pół-okresowy. Ozon wytwarzano z tlenu przy użyciu ozonatora BMT 802 N. Tlen do wytwarzania ozonu dostarczany był z butli Linde (czystości 99,5%). Stężenie ozonu w mieszaninie gazowej mierzono na wlocie i wylocie z reaktora przy pomocy miernika ozonu firmy BMT typ 963 Vent. W procesie katalitycznego ozonowania do układu badawczego dodawano katalizator heterogeniczny w postaci półki wypełnionej siatką dzianą, metalową stanowiącą materiał strukturalny z osadzonym na powierzchni Fe_2O_3 . Tlenek żelaza наносzony był w atmosferze plazmy niskotemperaturowej metodą PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) i stanowił cienką warstwę o rozbudowanej powierzchni właściwej.

Utlenianie odczynnikiem Fentona

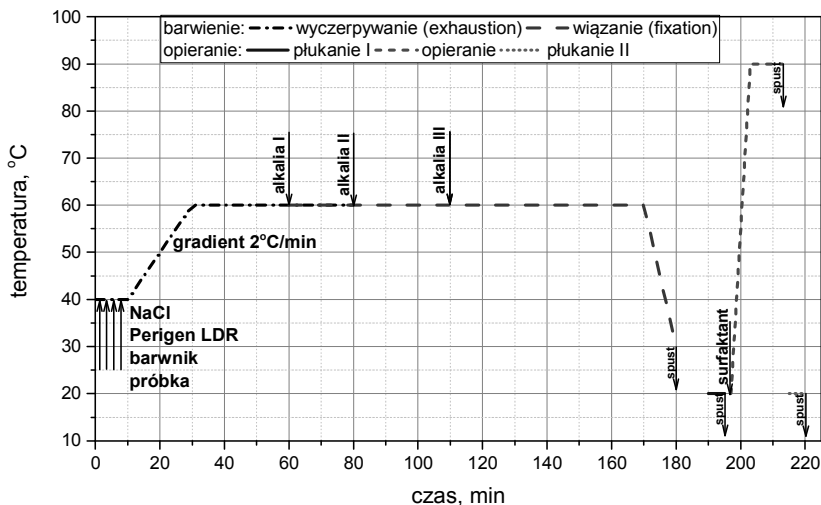
Klasyczną reakcję Fentona prowadzono w reaktorze okresowym z ciągłym mieszaniem. Temperaturę ustawiono na $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Wartość pH ustalono na 3,0 przez dodanie H_2SO_4 . Odczynniki, H_2O_2 i $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dodano bezpośrednio do badanych cieczy.

Electro-Fenton, prowadzono w elektrolizerze o objętości 1 l wyposażonym w 11 wymiennych elektrod ze stali narzędziowej („czarnej” niestopowej). Całkowita powierzchnia elektrod wynosiła 100 cm^2 . Przed każdym użyciem elektrody były czyszczone w 6% roztworze HCl, a następnie polerowane w celu usunięcia tlenków. Zastosowano prąd o natężeniu 5 A dla roztworów wodnych RB5 i dla ścieków (gęstość prądu 50 mA/cm^2). Mieszanie w reaktorze zapewniono przez recyrkulację przepływu mieszaniny reakcyjnej. Temperaturę utrzymywano na mniej więcej stałym poziomie ($23 \pm 5^\circ\text{C}$). Wartość pH ustalono na 3,0 przez dodanie H_2SO_4 . H_2O_2 dodano z zewnątrz; Jony Fe^{2+} były elektrogenerowane in situ.

Barwienie

Do barwienia zastosowano Synozol Yellow KHL (YKHL), Synozol Blue KBR (BKBR) zakupione od firmy Kisco Co. (Turcja) oraz Remazol Black B 133% z firmy DyStar (EU). Ponadto skład kąpieli barwiących obejmował Perigen LDR, NaCl, NaOH, Na_2CO_3 opisane powyżej.

Barwiono próbki dzianin bawełnianych (100% CO) o masie 10 g i przy krotności 1:12. Barwienie wykonywano standardową metodą gradientową w 60°C za pomocą urządzenia laboratoryjnego LABOMAT typ BFA-12 zakupionego od firmy Mathis AG (Szwajcaria).



Rys. 2. Krzywa barwienia odwzorowująca proces stosowany w eksperymencie

Oznaczenia

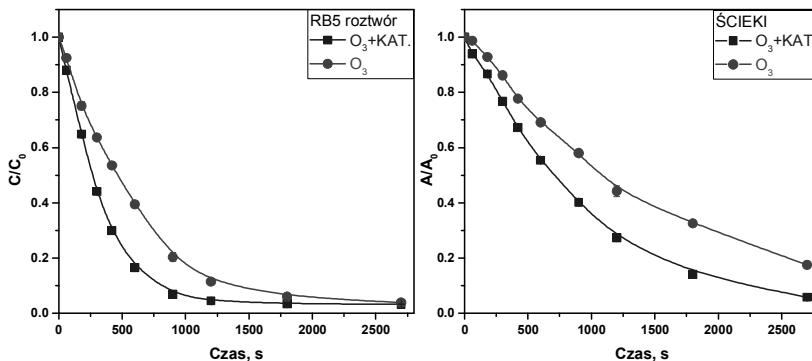
Barwę roztworów i ścieków mierzono spektrofotometrycznie w kuwetach kwarcowych ($d = 10$ mm) przy długości fali 596 nm odpowiadającej maksimum absorpcji badanego barwnika. Pomiaru tego dokonywano za pomocą spektrofotometru Genesis firmy Thermo Fisher Science (USA).

Pomiary barwy próbek tekstylnych wykonywano za pomocą spektrofotometru odbiciowego DataColor zgodnie z normą ISO 105-J03.

Omówienie wyników eksperymentu

Eksperyment prowadzono dwu-etapowo, wykonując w pierwszej kolejności procesy oczyszczania ścieków, a następnie wybarwienia z użyciem oczyszczonej wody.

W pierwszej części modelowy roztwór barwnika RB5 oraz ścieki zawierające ten barwnik (ścieki bezpośrednio po procesie barwienia, kąpiel barwiąca) poddano oczyszczaniu. Skuteczność oczyszczania badano dla ozonowania i katalicznego ozonowania (Rys. 3) oraz utleniania odczynnikiem Fentona i procesu elektro-Fentona (Rys. 4). Wyznacznikiem skuteczności oczyszczania był ubytek barwy badanych ścieków i roztworów modelowych. Badanie miało charakter porównawczy.



Rys. 3. Ubytek barwy odnotowany w ozonowaniu i katalitycznym ozonowaniu odpowiednio roztworu barwnika RB5 oraz ścieków zawierających RB5

Rys. 3 prezentuje ubytek barwy odnotowany w ozonowaniu i katalitycznym ozonowaniu odpowiednio roztworu barwnika RB5 oraz ścieków zawierających RB5. We wszystkich procesach zastosowano tę samą dawkę ozonu AOD (applied ozone dose) wynoszącą 14,85 mg/l. Jest to stosunkowo niska wartość AOD, która została dostosowana do obserwacji aktywności katalitycznej zastosowanego katalizatora (plazmowo nanoszony Fe_2O_3 na podłożu strukturalnym). Dlatego też badano roztwory i ścieki o stężeniu barwnika 50 mg/l (ścieki rozcieńczono). Zarówno w przypadku modelowego roztworu RB5 jak i rzeczywistych ścieków zaobserwowano bardziej efektywne odbarwienie w procesie katalitycznego ozonowania. Można wnioskować, że katalizator spełnił zakładaną rolę i spowodował silniejszy rozkład molekularnego ozonu do bardziej reaktywnych ROS, co spowodowało szybsze odbarwienie. Niemniej jednak trwają dalsze eksperymenty nad ustaleniem prawdopodobnego mechanizmu działania zastosowanego katalizatora. Dotychczasowe badania dotyczące wyznaczenia hydrodynamiki kolumny barbotażowej użytej w procesie ozonowania pozwalają przypuszczać mieszany fizyczno-chemiczny efekt zastosowanego katalizatora. Wykazano bowiem zwiększenie właściwej powierzchni wymiany masy a z wartości 21.61 ± 3.3 l/m do 49.05 ± 6.4 l/m po zastosowaniu katalizatora. Jednocześnie zaobserwowano wzrost liczby Hatta, Ha , z wartości 2,25 (bez katalizatora, zwykle ozonowanie) do wartości 4,28 dla katalitycznego ozonowania, co świadczy o przyspieszeniu reżimu kinetycznego badanego procesu (badania hydrodynamiki prowadzono dla wody o pH 2, liczbę Ha wyznaczono dla modelowego roztworu barwnika RB5 o pH 2).

Rys. 4 prezentuje ubytek barwy odnotowany w utlenianiu odczynnikiem Fentona i procesie elektro-Fenton odpowiednio roztworu barwnika RB5 oraz ścieków zawierających RB5. Wyniki eksperymentów dla procesów opartych na zastosowaniu odczynnika Fentona nie są tak jednoznaczne jak w przypadku ozonowania. Nie można jednoznacznie stwierdzić, który z procesów kla-

syczny czy elektro-Fenton pozwalał bardziej efektywnie usunąć zabarwienie. Jednak można zaobserwować, że procesy te znacznie się od siebie różnią pomimo podobnej fenomenologii. Aby można było dokonać możliwie miarodajnego porównania procesy Fentona prowadzono w ściśle określonym czasie, który pozwalał na zastosowanie ujednoczonej dawki reagentów, czyli 0,87 g Fe^{2+} oraz 3,5 g H_2O_2 (r.w. 30%). Dawka jonów żelaza w procesie elektro-Fenton była uzależniona od czasu zgodnie ze wzorem 1.

W procesie klasycznego Fentona reagenty zostały podane bezpośrednio do oczyszczanych ścieków i roztworu (źródło żelaza stanowił $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

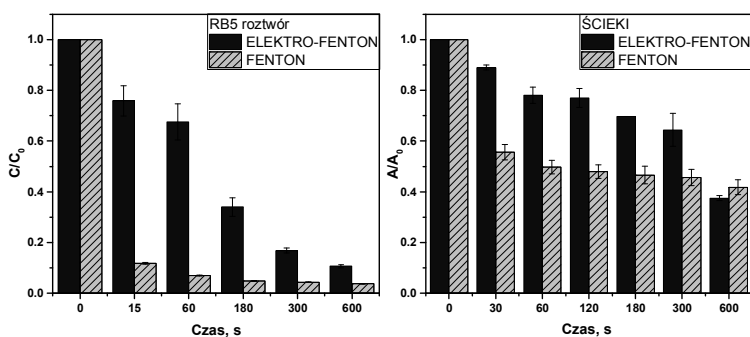
$$m_{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}} \cdot I \cdot t = \frac{M_{\text{Fe}} \cdot I \cdot t}{z_{\text{Fe}} \cdot F} \quad (1)$$

gdzie: m_{Fe} – masa wydzielonego żelaza (g), I – natężenie prądu elektrolizy (A), t – czas elektrolizy (s), k_{Fe} – stała elektrochemiczna ($k_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{z_{\text{Fe}} \cdot F}$); M_{Fe} – masa molowa żelaza (g/mol), z_{Fe} – liczba ładunkowa żelaza, F – stała Faraday'a (C/mol).

Analizując wyniki odbarwiania modelowego roztworu RB5, można zaobserwować spektakularny efekt dla tradycyjnego odczynnika Fentona. Tuż po dozowaniu Fe^{2+} i H_2O_2 doszło do silnej interakcji pomiędzy obydwoma odczynnikiemami, w wyniku której powstały rodniki $\text{HO}\cdot$. Utlenianie wiązań azowych w chromoforze RB5 zaszło bardzo szybko i spowodowało dekoloryzację roztworu. Kolor barwnika RB5 został natychmiast usunięty (po 15 sekundach odnotowano ponad 0,9 C/C_0). Jednak oprócz utleniania nie można wykluczyć współistniejącego efektu koagulacji soli żelaza, co zaobserwowano we wcześniejszych pracach [7]. W przypadku procesu elektro-Fenton ubytek zabarwienia roztworu zachodził ze zdecydowanie niższą szybkością. W tym procesie jony żelaza katalizujące reakcję rozkładu nadtlenu wodoru były wydzielane stopniowo, tak więc dekoloryzacja podążała sukcesywnie tym tempem. Finalnie po 10 minutach procesu poziom odbarwienia był wysoki, ponad 0,9 C/C_0 , lecz niższy niż w przypadku klasycznego Fentona. Wyniki odbarwiania ścieków tylko częściowo odwzorowały trend obserwowany dla modelowych roztworów. W przypadku ścieków również można zaobserwować bardzo szybki ubytek barwy w początkowej fazie procesu klasycznego i stopniowy w przypadku elektro-procesu. Zjawisko ma tę samą przyczynę co w przypadku odbarwiania modelowego roztworu RB5, czyli sposób dozowania reagentów. Niemniej jednak najważniejsza obserwacja jest taka, iż finalnie ścieki udało się odbarwić zaledwie w 60%. Sytuacja taka może być spowodowana wyższą zawartością zanieczyszczeń obecnych w ściekach przemysłowych oraz rodzajem tych zanieczyszczeń. Przyczyną niższej wydajności była zawartość detergentu, który mógł łączyć jony żelaza i sprzyjać koagulacji. W tym przypadku jony żelaza nie były w pełni zaangażowane w produkcję $\text{HO}\cdot$. Jest to widoczne w przypadku klasycznego Fentona, gdzie kolor został częściowo usunięty tylko na początku

procesu. Po 60 sek. proces został zahamowany. Prawdopodobnie z powodu braku dostępnych jonów Fe^{2+} (żelazo zostało związane w osadzie). Sole żelaza są powszechnie stosowane jako koagulanty. Natomiast elektro-proces postępował stopniowo. Uwalniane stopniowo jony żelaza były bardziej dostępne w reakcji katalitycznej.

W konsekwencji finalny poziom oczyszczenia ścieków był wyższy dla elektro-procesu niż dla klasycznego Fentona. Ogólna obserwacja jest taka, że klasyczny proces jest bardziej wrażliwy na niekorzystne warunki charakteryzujące rzeczywiste ścieki przemysłowe. O ile utlenianie odczynnikiem Fentona wykazuje wspaniałe rezultaty w przypadku odbarwiania modelowych roztworów barwników, może się zupełnie nie sprawdzić w przypadku oczyszczania przemysłowych ścieków.



Rys. 4. Ubytek barwy odnotowany w utlenianiu odczynnikiem Fentona i procesie elektro-Fenton odpowiednio roztworu barwnika RB5 oraz ścieków zawierających RB5

W drugiej części eksperymentu ścieki oczyszczone za pomocą prezentowanych powyżej AOPs recyklowano do barwienia. Oczyszczone ścieki użyto jako kąpiele barwiące bez ich rozcieńczenia. Uzupełniono stężenie NaCl do wymaganego poziomu i przeprowadzono proces barwienia według standardowej procedury (Rys. 1).

Tabela 2 prezentuje wartości wskaźnika ΔE_{CMC} zmierzonego zgodnie z normą ISO 105-J03. Próby referencyjne stanowiły wybarwienia wykonane z użyciem wody świeżej. Wybarwienia wykonano w odcieniach żółtym (intensywność 0,5%), niebieskim (intensywność 0,5%) i czarnym (intensywność 8,0%). Zaobserwowano bardzo zróżnicowaną zgodność kolorystyczną reprezentowaną przez ΔE_{CMC} , zależną od jakości wody użytej jako kąpiel barwiąca oraz od odcienia próbki tekstylnej.

Kiedy recyklowano wodę oczyszczaną elektrochemicznie uzyskano wartości wskaźnika ΔE_{CMC} pomiędzy 1,60 a 2,17. Natomiast gdy barwiono w wodzie oczyszczonej klasycznym odczynnikiem Fentona, wartość wskaźnika ΔE_{CMC} wyniosła nawet 7,81 dla wybarwienia w odcieniu żół-

tym (intensywność 0,5%), a próbka była wyraźnie zielonkawa. W najlepszym przypadku użycia wody po procesie Fentona ΔE_{CMC} wyniosła 3,24 dla próbki w odcieniu niebieskim.

Tabela 2. Wartości wskaźnika ΔE_{CMC} zgodnie z normą ISO 105-J03 (próba referencyjna barwiona z użyciem wody świeżej)

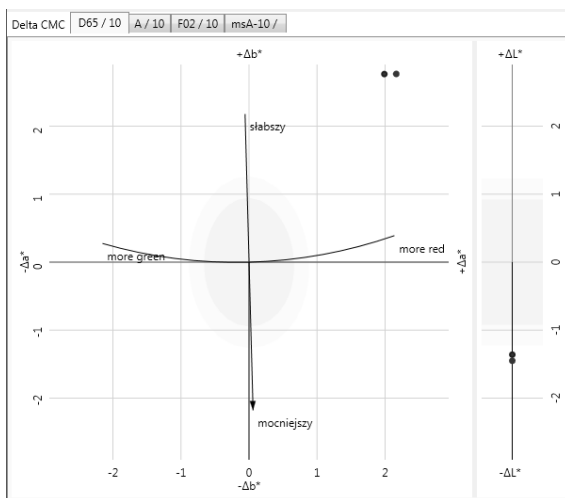
Proces oczyszczania ścieków	Barwnik		
	Synozol Yellow KHL C.I. Reactive Yellow 145	Synozol Blue KBR C.I. Reactive Blue 221	Remazol Black B133 C.I. Reactive Black 5
	Intensywność wybarwienia (% w/w)		
	0,5	0,5	8,0
FENTON	7,81	3,24	3,47
ELEKTRO-FENTON	2,17	1,60	2,17
OZONOWANIE	1,19	0,87	4,31
KATALITYCZNE OZONOWANIE	0,83	0,86	4,53

Ozonowanie pozwoliło uzyskać częściowo lepsze wartości wskaźnika ΔE_{CMC} pomiędzy 0,83 a 4,53. Różnica kolorystyczna pomiędzy próbkami tekstylnymi barwionymi z użyciem wody ozonowanej a ozonowanej katalitycznie nie jest bardzo znacząca. Oba procesy pozwoliły uzyskać zadowalające rezultaty dla odcieni o niskim nasyceniu (intensywność 0,5%). Natomiast czernie były bardziej nasycone, do uwidocznilo się w wyższej wartości ΔE_{CMC} (4,31 i 4,53).

Jednocześnie, analizując dane z Tabeli 2 można zauważyć, że najbardziej wrażliwym odcieniem był żółty. Uzyskane wartości ΔE_{CMC} były najwyższe, a zgodność kolorystyczna – najniższa (dla Fentona). Najniższe, z kolei wartości ΔE_{CMC} były odnotowane dla próbek w odcieniu niebieskim. Zatem ten kolor był najmniej wrażliwy na ewentualne zanieczyszczenia wtórne znajdujące się w recyklowanych kąpielach barwiących. Zaskakującym spostrzeżeniem może być fakt, iż najciemniejszy odcień, czarny, jest wrażliwy na ewentualne zakłócenia procesu barwienia spowodowane zanieczyszczeniami kąpeli barwiącej. Ten stan znajduje wytłumaczenie w wysokim stężeniu cząsteczek barwnika w kąpeli. Zanieczyszczenia recyklowanych kąpeli mogą być promotorami agregacji cząsteczek barwnika i wówczas barwnik może być nieodpowiednio zdypergowany. Zjawisko jest niekorzystne i wymaga głębszego zbadania. Natomiast obecnie nieliczne prace badawcze są poświęcane zagadnieniom skutecznego recyklingu kąpeli barwiarskich [8–11].

Najciekawszym uzyskanym wynikiem jest otrzymanie wyższego stopnia nasycenia czerni barwionych z wykorzystaniem wody po ozonowaniu. Rys.5 przedstawia Diagram przestrzeni ΔLab dla próbek wybarwiony w odcieniu czarnym (intensywność 8%) z wykorzystaniem wody oczyszczonej za pomocą ozonowania (czarny punkt •) oraz katalitycznego ozonowania (czerwony punkt •). Próbki czerni wybarwione w ozonowanej wodzie są ciemniejsze niż wzorzec (ΔL -

1,35 i -1,45, odpowiednio), ale także przesunięte bardziej w kierunku odcienia oranżu (Δa 1,99 i 2,16 oraz Δb 2,76 i 2,77). Należałoby rozważyć, czy jest to efekt niekorzystny. W praktyce barwiarskiej dąży się do uzyskania jak najbardziej głębokich czerni, a same barwniki często niuansowano dodatkiem oranżu.



Rys. 5. Diagram przestrzeni ΔLab dla próbek wybarwionych w odcieniu czarnym (intensywność 8%) z wykorzystaniem wody oczyszczonej za pomocą ozonowania (czarny punkt •) oraz katalitycznego ozonowania (czerwony punkt •)

Podsumowanie

Głównym celem pracy było wykazanie skuteczności badanych AOPs w oczyszczaniu i recyklingu ścieków barwiarskich. Na podstawie eksperymentu wykazano zróżnicowaną efektywność AOPs w usuwaniu zabarwienia ze ścieków i roztworów. Chociaż ozonowania nie można w pełni odnieść do utleniania odczynnikami Fentona, ponieważ warunki prowadzenia tych procesów są zupełnie różne, można jednak zauważyć, że nowoczesne odmiany tych procesów są bardziej skuteczne niż klasyczne. Katalityczne ozonowanie było zdecydowanie bardziej efektywne w usuwaniu zabarwienia niż ozonowanie bez katalizatora przy podaniu tej samej dawki ozonu (AOD 14,85 mg/l). Jednocześnie wybarwienia wykonane z użyciem wody oczyszczonej w procesie katalitycznym wykazywały wyższą zgodność kolorystyczną ze wzorcem w porównaniu z rezultatem klasycznego ozonowania (ΔE_{CMC} 0,83 i 0,86 odpowiednio dla żółtego i niebieskiego). Także w przypadku oczyszczania ścieków odczynnikami Fentona odnotowano przewagę procesu w nowszej odmianie elektrochemicznej. Elektro-Fenton był zdecydowanie mniej wrażliwy na niekorzystne warunki procesowe odbarwiania ścieków. Jednocześnie zauważono, że pro-

ces klasycznego Fentona, który dobrze sprawdza się w warunkach modelowych (roztwór barwnika) może nie odtwarzać pozytywnego rezultatu w warunkach rzeczywistych (ścieki). Wybarwienia wykonane z użyciem ścieków oczyszczonych odczynnikiem Fentona jednoznacznie wykazały przewagę odmiany elektro-Fenton. Wartości wskaźnika ΔE_{CMC} były wyraźnie niższe kiedy recyklowano wodę oczyszczaną elektrochemicznie (ΔE_{CMC} pomiędzy 1,60 a 2,17), niż podczas gdy barwiono w wodzie oczyszczonej klasycznym odczynnikiem Fentona. Wówczas wartość wskaźnika ΔE_{CMC} wyniosła nawet 7,81 dla wybarwienia w odcieniu żółtym (intensywność 0,5%), a próbka była wyraźnie zielonkawa.

Podsumowując wyniki recyklingu kąpeli barwiarńskiej do następnego procesu barwienia można stwierdzić, że łatwiej jest powtórnie wykorzystać wodę oczyszczoną na drodze ozonowania, ponieważ otrzymano lepszą zgodność kolorystyczną w przypadku odcieni jasnych. Można także próbować zagospodarować ścieki oczyszczone w procesie elektro-Fenton (umiarkowana zgodność kolorystyczna). Eksperyment wykazał, że ścieki oczyszczone klasycznym odczynnikiem Fentona nie były podatne do recyklingu, a uzyskane wybarwienia były słabej jakości.

Najciekawszym uzyskanym wynikiem było otrzymanie wyższego stopnia nasycenia czerni barwionych z wykorzystaniem wody po ozonowaniu. Próbkę te charakteryzowała niższa wartość ΔL (-) i wyższe wartości Δab (+) w odniesieniu do wzorca barwionego z wykorzystaniem czystej wody.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane z Funduszy Norweskich 2014–2021 za pośrednictwem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu NOR/SGS/TEX-WATER-REC/0026/2020-00.

The research was funded by the Norway Grants 2014–2021 via the National Centre for Research and Development under grant number NOR/SGS/TEX-WATER-REC/0026/2020-00.

Literatura

- [1] The European Commission, Integrated pollution prevention and control (IPPC). Reference document on best available techniques for the textiles industry, 2003. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>.
- [2] A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V. Ramakrishnan, Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 05 (2013) 1–19. doi:10.4172/2157-7048.1000182.
- [3] L. Bilińska, M. Gmurek, The role of water recycling in building a circular economy in the textile industry, in: M. Smol, A. Stefanakis, M.N.V. Prasad (Eds.), *Water Circ. Econ. (Advances Sci. Technol. Innov., SPRINGER INTERNATIONAL PU, 2023.*

- [4] K. Paździor, L. Bilińska, S. Ledakowicz, A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 376 (2019) 120597. doi:10.1016/j.cej.2018.12.057.
- [5] L. Bilińska, M. Gmurek, Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions, *Water Resour. Ind.* 26 (2021). doi:10.1016/j.wri.2021.100160.
- [6] M. Bilińska, L. Bilińska, M. Gmurek, Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Ozonation of Textile Wastewater: Application and Mechanism, *Catalysts*. 13 (2023). doi:10.3390/catal13010006.
- [7] S. Ledakowicz, L. Bilińska, R. Żyła, Application of Fenton's Reagent in the Textile Wastewater Treatment Under Industrial Conditions, *Ecol. Chem. Eng. S.* 19 (2012) 163–174. doi:10.2478/v10216-011-0013-z.
- [8] E. Hu, S. Shang, X. Tao, S. Jiang, K. Chiu, Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts, *J. Clean. Prod.* 137 (2016) 1055–1065. doi:10.1016/j.jclepro.2016.07.194.
- [9] A. Uygur, Reuse of decolourised wastewater of azo dyes containing dichlorotriazinyl reactive groups using an advanced oxidation method, *Color. Technol.* 117 (2001) 111–113.
- [10] S. Ledakowicz, R. Żyła, K. Paździor, J. Wrębiak, J. Sójka-Ledakowicz, Integration of Ozonation and Biological Treatment of Industrial Wastewater From Dyehouse, *Ozone Sci. Eng.* 39 (2017) 357–365. doi:10.1080/01919512.2017.1321980.
- [11] P. Colindres, H. Yee-Madeira, E. Reguera, Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes, *Desalination*. 258 (2010) 154–158. doi:10.1016/j.desal.2010.03.021.

Mechanizmy reakcji w procesie barwienia kationizowanej celulozy barwnikami reaktywnymi

Reaction mechanisms in the process of dyeing cationised cellulose with reactive dyes

¹Stanisław Prus, ¹Piotr Kulpiński, ¹Edyta Matyjas-Zgondek, ²Krzysztof Wojciechowski
¹Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych, Politechnika Łódzka, ²Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka

Streszczenie

Wiązanie chemiczne barwnika reaktywnego z celulozą jest odpowiedzialne za uzyskanie dobrych właściwości odporności na pranie i tarcie barwionych materiałów. Grupa reaktywna barwnika reaktywnego wiąże się kowalencyjnie z grupą hydroksylową celulozy, a reakcja ta może przebiegać poprzez podstawienie nukleofilowe (dla barwników zawierających w układzie reaktywnym atomy halogenów) lub mechanizm addycji (dla pochodnych winylosulfonowych). Wprowadzenie grup kationowych do łańcucha celulozy w procesie modyfikacji (kationizacji) zmienia ładunek powierzchni włókna z ujemnego na częściowo lub całkowicie dodatni. W badaniach stwierdzono, że w przypadku barwienia barwnikami reaktywnymi celulozy kationizowanej chlorkiem 3-chloro-2 hydroksypropylotrimetyloamoniowym lub kopolimerem (chlorometylo)oksyranol-1H-imidazolu wiązania kowalencyjne tworzą się pomiędzy grupą hydroksylową, zlokalizowaną w łańcuchu modyfikatora, zamiast z grupą hydroksylową w pierścieniu glukopiranozy, i że tę reakcję można przeprowadzić w temperaturze pokojowej bez soli oraz zasad. Trwałość wiązania potwierdzono wykonując ekstrakcję we wrzącym dimetyloformamidzie, chromatografię cienkowarstwową, hydrolizę wiązań i barwienie mieszane z barwnikami kwasowymi. Przeprowadzona analiza mechaniki molekularnej MM+ z wykorzystaniem optymalizacji cząstek oraz obliczeń kwantowo-chemicznych PM3 metodą wszystkich orbitali walencyjnych potwierdziła eksperymentalne wyniki wysokiej aktywności nukleofilu powstającego na grupie hydroksylowej w łańcuchu modyfikatora.

Abstract

The chemical bonding of the reactive dye with cellulose is responsible for obtaining good washing and abrasion resistance properties of dyed materials. The reactive group of the reactive dye covalently binds to the hydroxyl group of cellulose, and this reaction can proceed through nucleophilic substitution (for dyes containing halogen atoms in the reactive system) or an addition mechanism (for vinylsulfone derivatives). The introduction of cationic groups into the cellulose chain in the process of modification (cationization) changes the surface charge of the fiber from negative to partially or completely positive. Studies have shown that when dyeing cationized cel-

lulose with 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride or (chloromethyl)oxirane-1H-imidazole copolymer with reactive dyes, covalent bonds are formed between the hydroxyl group located in the modifier chain instead of with the hydroxyl group in the glucopyranose ring, and that this reaction can be performed without electrolytes and alkalis at room temperature. The stability of the bond was confirmed by boiling dimethylformamide extraction, thin layer chromatography, bond hydrolysis and mixed staining with acid dyes. The analysis of MM+ molecular mechanics using particle optimization and PM3 quantum-chemical calculations using the all-valence orbital method confirmed the experimental results of the high activity of the nucleophile formed on the hydroxyl group in the modifier chain.

Wprowadzenie

Nawet pomimo faktu, że obecnie w branży tekstylnej zyskują na znaczeniu sztuczne zamienniki, które są coraz bardziej zbliżone do tkanin naturalnych, a czasem nawet je przerastają pod względem funkcjonalności, bawełna wciąż pełni znaczącą funkcję w przemyśle. Szacuje się, że obecnie około 40-50% produkowanych tekstyliów na świecie wymaga użycia jej włókien [1]. Globalny średni ślad wodny tkaniny bawełnianej wynosi 10 000 litrów na kilogram (jedna bawełniana koszulka o gramaturze 250 gramów wymaga około 2500 litrów) [2]. Bawełna od lat cieszy się mianem najważniejszego niespożywczego produktu rolnego. Jednak zużycie wody połączone często z wykorzystywaniem dzieci w pracach przy uprawie bawełny sprawiło, że organizacje Environmental Justice Foundation i Pesticide Action Network uznały bawełnę za „najbrudniejszy” towar rolny na świecie.

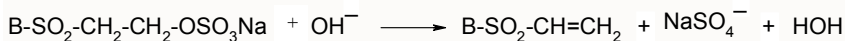
Barwniki reaktywne są od kilkudziesięciu lat jedną z najpopularniejszych grup barwników do wyrobów celulozowych, ze względu na wysoką odporność na pranie i gamę jaskrawych kolorów [3]. Reaktywne barwienie bawełny jest uważane za ogromne źródło zanieczyszczenia elektrolitem, którego ilości szacuje się na około 200 000-250 000 ton rocznie. Do ścieków w Europie jest odprowadzanych także ok. 20-50% nieutralizowanych barwników reaktywnych [4]. Szacuje się, że co roku na świecie do ścieków trafia ponad 70 000 ton barwników.

Barwniki wywierają poważny wpływ na środowisko w dwóch głównych aspektach. Są bardzo widoczne i zakłócają przenikanie światła do odbiorników wodnych, zaburzając procesy biologiczne. Wiele barwników rozkłada się na związki, które są toksyczne i niebezpieczne dla ssaków i organizmów wodnych. Barwniki reaktywne są głównie stosowane w procesach barwienia kąpielowego [5].

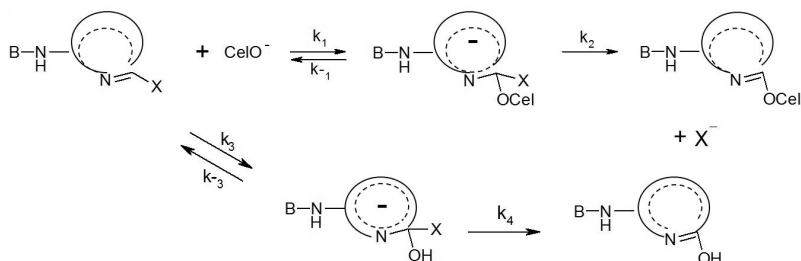
Pierwszą interakcją między włóknem a barwnikami podczas procesu barwienia jest etap wyczerpania barwnika na włókno. Jednak w kąpeli wodnej włókna celulozowe wytwarzają na powierzchni ładunek ujemny (potencjał Zeta). Również grupa sulfonowa w barwnikach reaktyw-

nych dysocjuje w wodzie do jonu ujemnego ($-\text{SO}_3^-$). W ten sposób ujemnie naładowane barwniki i ujemnie naładowane włókno ulegają odpychaniu jonów, co powoduje, że wyczerpanie jest trudniejsze. Aby przezwyciężyć ten problem, dodaje się elektrolity (najbardziej powszechnym z nich jest siarczan sodu), aby wspomóc proces wyczerpania.

Po wyczerpaniu przeprowadza się stopniowe utrwalanie przez dodanie alkaliów. Na tym etapie temperatura barwienia jest odpowiednio dostosowana. Reaktywne utrwalanie barwnika w celu utworzenia wiązania kowalencyjnego zachodzi w reakcji substytucji nukleofilowej lub addycji między barwnikiem a zjonizowaną grupą hydroksylową (Cell-O^-).

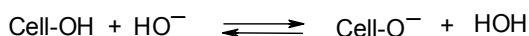


Rys. 1. Schemat reakcji barwników reaktywnych winylosulfonowych z celulozą (B- reszta barwnika reaktywnego winylosulfonowego)



Rys. 2. Schemat reakcji barwników reaktywnych z celulozą wg. mechanizmu nukleofilowego aromatycznego podstawienia (X- chlor lub fluor; B- reszta barwnika reaktywnego) [33]

Tworzenie wiązań kowalencyjnych między barwnikiem a włóknem może nastąpić tylko wtedy, gdy barwnik został wchłonięty do fazy celulozowej. Im dłuższy czas barwienia, tym większa ilość barwnika jest w stanie wnikać w powierzchnię włókna, zaadsorbować się na niej i przereagować z anionami celulozy. Jednak adsorpcja jest reakcją odwracalną; desorpcja ma tendencję do wzrostu, jeśli stężenie barwnika na powierzchni włókna jest wyższe niż stężenie pozostające w kąpeli barwiącej; w ten sposób całkowita wydajność jest zmniejszona. Ponadto hydroliza barwników zawsze konkuruje z pożądaną reakcją utrwalania. Im dłuższy czas barwienia, tym bardziej barwnik ulega hydrolizie, co zmniejsza skuteczność utrwalania [6]. Stężenie barwnika we włóknie jest wyższe niż w kąpeli. Anion Cell-O^- wykazuje silniejszy charakter nukleofilowy niż jon hydroksylowy HO^- . Ponadto na włóknie ustala się stan równowagowy:



co powoduje, że szybkość reakcji z celulozą jest kilkakrotnie większa niż szybkość reakcji hydrolizy barwnika znajdującego się na włóknie. Barwnik reaktywny znajdujący się w kąpeli ulega całkowitej reakcji hydrolizy ze względu na brak kontaktu fizycznego z włóknem celulozowym.

Przeprowadzono wiele badań nad reaktywnym procesem barwienia bawełny bez zasadowych utrwalczy. Nippon Kayaku opracował gamę reaktywnych barwników Kayacelon React, opartych na pierścieniu triazynowym podstawionym kwasem nikotynowym, osiągając cel, jakim jest utrwalenie bez alkaliów [6]. Chociaż obserwuje się nowe rozwiązania i innowacje w budowie chemicznej barwników reaktywnych [5,7,16] to nadal nie są one zadowalające ze względu na ich ostateczne wykorzystanie, zużycie soli, odporność na pranie oraz problemy z zanieczyszczeniem odpadami z barwiarni.

Zbadano reakcje eteryfikacji, estryfikacji, szczepienia i sieciowania jako sposobów chemicznej modyfikacji bawełny, a wielu badaczy dokonało przeglądu tego tematu [8-13]. Chemiczna modyfikacja bawełny odbywa się na ogół poprzez reakcję z funkcyjnymi grupami hydroksylowymi obecnymi we włóknie [15,10], ale prowadzi do zmniejszenia ich całkowitej liczby proporcjonalnie do stopnia podstawienia przez środek modyfikujący, głównie na powierzchni i w amorficznej części włókien. Liczba grup hydroksylowych dostępnych dla powyższych reakcji zależy od krystaliczności celulozy i procesów obróbki wstępnej. Każdy pierścień glukopiranozy w łańcuchu celulozy zawiera trzy grupy hydroksylowe ($18,5 \times 10^{-3}$ mol/g), pierwszorzędową grupę hydroksylową w pozycji 6 i drugorzędowe grupy hydroksylowe w pozycjach 2 i 3.

Można wyróżnić dwa rodzaje kationowych eterów celulozy: etery aminoalkilowe to „słabe polikationy” z grupami funkcyjnymi, które zawierają grupy aminowe (głównie pierwszorzędowe lub trzeciorzędowe), które mogą być protonowane / deprotonowane, tj. gęstość ładunku jest zależna od pH oraz czwartorzędowe etery tetraalkiloamoniowe celulozy, które posiadają trwały ładunek dodatni i można je sklasyfikować jako „silne polikationy”. Polimery kationowe wykorzystują silne wiązanie elektrostatyczne utworzone przez dodatni ładunek grup utrwalających i sulfonowych barwnika. W tym przypadku energia wiązania jest rzędu 550-1000 kJ/mol, w porównaniu z 15-60 kJ/mol dla normalnego wiązania wodorowego między barwnikiem a tkaniną [17] i 2-5,5 kJ/mol dla energii van der Waalsa między cząsteczkami [18]. Modyfikacja powierzchni bawełny koncentruje się głównie na wyższym wyczerpywaniu barwników anionowych i działaniach przeciwdrobnoustrojowych [12]. Bawełna, po modyfikacji kationowej, może być barwiona wszystkimi anionowymi klasami barwników, np. bezpośrednimi, reaktywnymi, kwasowymi czy rozpuszczalnymi barwnikami siarkowymi [19].

Modyfikacja włókien celulozowych metodą kationizacji jest jedną z najczęściej opisywanych metod ograniczających ogromną ilość elektrolitów i zasad emitowanych do środowiska

w procesie barwienia barwnikami reaktywnymi. Chlorek 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowy ($[\text{CHPTA}]^+\text{Cl}^-$) jest najczęściej stosowanym modyfikatorem kationowym ze względu na niski koszt i łatwą reakcję chemiczną z celulozą. Jego wadą jest brak substancywności w stosunku do włókien, co uniemożliwia zastosowanie go do metod wyczerpywania. Obecnie jednak poza tym ograniczeniem istnieją inne problemy. Pierwsza dotyczy nieprzyjemnego rybiego zapachu, który czasami pozostaje w materiale po kationizacji w wyniku uwalniania się trimetyloaminy w silnie alkalicznych warunkach [20]. Drugi jest związany z kategoriami bezpieczeństwa. Obecnie ($[\text{CHPTA}]^+\text{Cl}^-$) jest klasyfikowany przez EURL (European Union Risk Assessment) jako czynnik rakotwórczy kategorii nr 3 [21].

Być może z tych wcześniej nieznanych powodów wielu naukowców zwróciło swoją uwagę na kationowe modyfikatory celulozy o liniowej lub rozgałęzionej strukturze polimerowej o średniej substancywności. Takie modyfikatory wiążące się chemicznie lub substancywnie z celulożą nie powinny niekorzystnie wpływać na właściwości celulozy. Różne typy polimerów: poliepichlorohydrynodimetyloamina, żywica poliepichlorohydrynowa, polimery typu poliamid epichlorohydryny, czwartorzędowe związki amoniowe poli(4-winylopirydyny), poli(chlorek winyloaminy), polimery dendrytyczne, kationowe kopolimery diblokowe, chitozan i jego pochodne zostały przedstawione w pracach przeglądowych [8-9, 22-25].

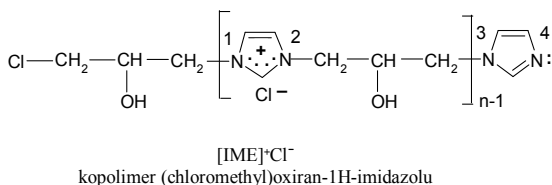
W ostatnich dziesięcioleciach opublikowano blisko tysiąc publikacji [13] dotyczących kationizacji włókien bawełny i warunków ich wykorzystania do barwienia, drukowania i innych zastosowań funkcjonalnych. Istnieje tylko kilka spekulatywnych doniesień na temat mechanizmu reakcji wiązania barwników reaktywnych z kationizowaną celulożą [7-8,26], a żaden z nich nie donosi o analizie tych wiązań pod kątem ich trwałości na hydrolizę i inne parametry techniczne.

Powszechnie znany jest mechanizm reakcji chemicznego wiązania wszystkich grup barwników reaktywnych z niekationizowaną celulożą [14, 27-29]. Jednak w przypadku barwienia tymi samymi barwnikami kationizowanych włókien celulozowych nie wszystko jest wiadome. Barwnik reaktywny powinien być obowiązkowo kowalencyjnie związany z grupą chemiczną należącą do modyfikowanej celulozy, aby uzyskać dobrą odporność barwionego materiału na pranie i tarcie na mokro.

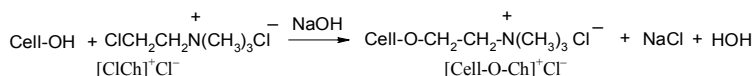
Bardzo interesujące było więc znalezienie odpowiedzi na pytanie, jak i w jaki sposób sposoby barwniki reaktywne reagują z kationizowaną celulożą. W tym celu do badań wybrano trzy modyfikatory o podobnej budowie chemicznej, zdolne do reakcji eteryfikacji celulozy, z których tylko dwa zawierały grupę hydroksylową w pozycji sąsiadującej do grupy czwartorzędowej w ich łańcuchu. Do badań eksperymentalnych wybrano również pięć barwników o różnych układach reaktywnych.

Kationizacja

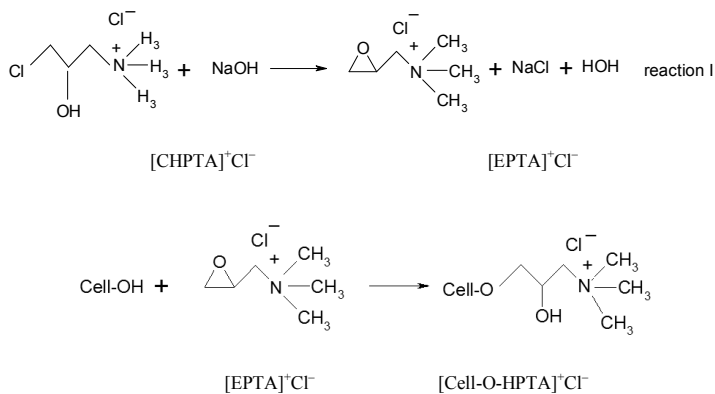
Jako materiał wyjściowy do kationizacji zastosowano białoną tkaninę bawełnianą o splocie płóciennym i gramaturze 180 g/m². Kationizację wyselekcjonowanymi modyfikatorami o wzorach:



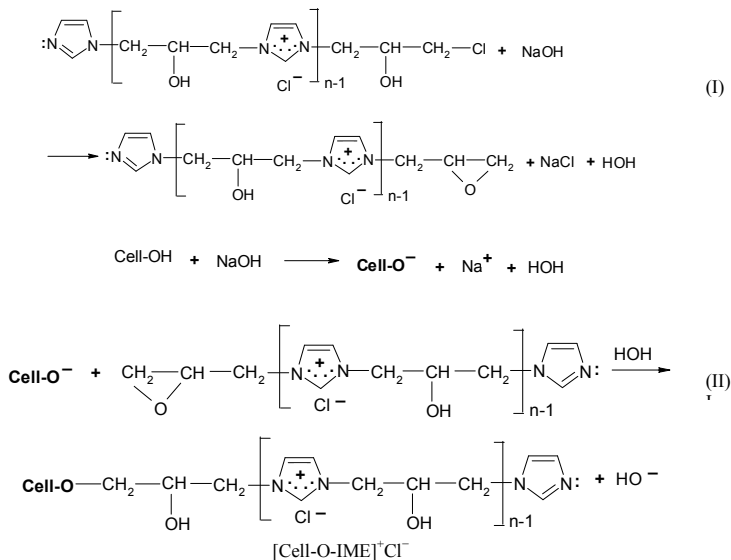
wykonano w środowisku alkalicznym zgodnie z recepturą opisaną szczegółowo w [30-31] i z poniższymi reakcjami:



Rys. 3. Kationizacja celulozy chlorkiem chlorocholiny



Rys. 4. Kationizacja celulozy epoksydową formą chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego



Rys. 5. Kationizacja celulozy epoksydową formą kopolimeru 1-chlorometylo(oxiran-1H imidazolu)

Próbki tkanin po kationizacji posiadały parametry analityczne podane w poniższej tabeli 1:

Tab. 1. Zawartość azotu i wielkość ładunku na powierzchni badanych prób

Próbka bawełny	Azot		[Ładunek na powierzchni] Q^+_{surf}	
	zmierzony	ΔN	zmierzony	ΔQ^+_{surf}
	[10 ⁻⁶ eq/g]		[10 ⁻⁶ eq/g]	
Cell-OH	25	-	+0.44	-
[Cell-O-Ch] ⁺ Cl ⁻	30	5	+4.70	+4.26
[Cell-O-HPTA] ⁺ Cl ⁻	136	111	+19.46	+19.02
[Cell-O-IME] ⁺ Cl ⁻	126	101	+14.2	+13.76

Zawartość azotu w próbkach oznaczano poprzez mineralizację według metody Kjeldahla, a wielkość ładunku na powierzchni włókna celulozowego na drodze miareczkowania polielektrolitem kationowym poly-DADMAC filtratu próbki po obróbce polielektrolitem anionowym PES-Na (tzw. „back titration”). Miareczkowanie prowadzono w aparacie Muetek PCD pH 03. W tabeli umieszczono również parametry analityczne dla wyjściowego materiału celulozowego.

Barwienie

Próbki tkaniny niekationizowanej i kationizowanej przy zastosowaniu wybranych do badań modyfikatorów barwiono w kąpeli przy krotności 1:20 w temperaturze pokojowej bez dodatku elektrolitów i alkaliów przez 30 min. Ten czas był wystarczający do pełnego wyczerpania barw-

















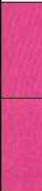





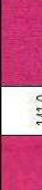

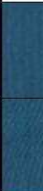







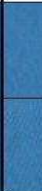


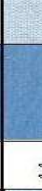




nika z kąpeli. Po barwieniu wszystkie próby płukano w bieżącej wodzie o temperaturze pokojowej. Wypłukane próbki suszono przez 24 godz. w temperaturze otoczenia. Do badań zastosowano barwniki reaktywne zawierające w swojej budowie chemicznej różne grupy reaktywne, o wzorach podanych w tabeli 2, a próbki po barwieniu i ekstrakcji DMF w tabeli 3:

Tabela 2. Zestawienie barwników zastosowanych w badaniach

Barwnik		Dane chemiczne	Wzór budowy
RR 24:1	Helaktyn Red D-BN Reactive Red 24:1 C.I. 18208:1 CAS: 72829-25-5	MCT Molecular Formula $C_{27}H_{19}ClN_7O_{10}S_3.Na_3$ Molecular weight: 802.1	
RB 160	Kalpactive Blue HE-BR Reactive Blue 160 C.I. 137160 CAS: 71872-76-9	bis-MCT formazan class dyes Molecular Formula $C_{38}H_{23}Cl_2N_{14}O_{18}S_6.Cu.Na_5$ Molecular Weight: 1309.9	
RR 221	Papizolon Red HT-3BN Reactive Red 221 C.I. - CAS: 96726-27-1	bis-nicotinictriazine dyes Molecular Formula $C_{37}H_{35}N_{16}O_{24}S_6.Na_6$ Molecular Weight: 1699.3	
RR 274	Eriofast Red 2B ¹⁾ Reactive Red 274 C.I. - CAS: -	MCT-VS (heterobifunctional) Molecular Formula $C_{27}H_{20}N_8O_6S_3.Cl.Na_2$ Molecular Weight: 777.5	
RB 19	Remazol Brilliant Blue R Reactive Blue 19 C.I. 61200 CAS: 2580-78-1	VS (vinylsulphone) Molecular Formula $C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3.Na_2$ Molecular Weight 626.5	
AB 62	Nylanthrene Brilliant Blue 2RFF Acid Blue 62 C.I. 62045 CAS: 4368-56-3	Molecular Formula $C_{20}H_{20}N_2O_5S.Na$ Molecular Weight 422.4	

Acid Blue 62 – barwnik kwasowy do porównania przy barwieniu jonowym.

Tab. 3. Zestawienie danych zawartości azotu, wielkości ładunku na powierzchni przed barwieniem oraz zmian w mocy barwy w wyniku obróbki ekstrakcyjnej DMF, dla wybarwień na niemodyfikowanej i kationizowanej tkaninie celulozowej różnymi modyfikatorami

		Dyeing in eco-friendly conditions											
Dyeing in conventional methods		Cell-OH			Cell-O-[Ch] ⁺ Cl ⁻			Cell-O-[HPTA] ⁺ Cl ⁻			Cell-O-[IME] ⁺ Cl ⁻		
Reactive dye	Cell-OH	N = 25·10 ⁻⁸ eg/g Q _{max} ⁺ = 0.44·10 ⁻² eg/g		N = 30·10 ⁻⁸ eg/g Q _{max} ⁺ = 4.7·10 ⁻² eg/g		N = 136·10 ⁻⁸ eg/g Q _{max} ⁺ = 19.46·10 ⁻² eg/g		N = 126·10 ⁻⁸ eg/g Q _{max} ⁺ = 14.2·10 ⁻² eg/g					
	After dyeing	After DMF extraction	R _{out} [%]	After dyeing	After DMF extraction	R _{out} [%]	After dyeing	After DMF extraction	R _{out} [%]	After dyeing	After DMF extraction	R _{out} [%]	
Red 241			83.2			8.1			11.5			92.5	
Red 221			95.0			33.9			50.0			96.4	
Red 274			101.3			8.8			12.5			103.3	
Blue 19			99.4			6.9			13.0			98.3	
Blue 160			95.2			1.1			9.6			94.9	

Dla celów porównawczych wykonano barwienie tkaniny niemodyfikowanej, metodami konwencjonalnymi rekomendowanymi przez producentów, wybranymi do badań barwników. Wszystkie badane próbki dzielono na dwie części i połowę poddawano ekstrakcji wrzącym dimetyloformamidem (temp. 148 °C) w kolbce okrągłodennej pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. następnie po ochłodzeniu do 70 °C, płukano i suszono jak po barwieniu. Dla wysuszonych próbek po barwieniu i po obróbce ekstrakcyjnej DMF wykonano za pomocą spektrofotokolorymetru Datacolor 850 pomiary do obliczenia wartości K/S

i oceny trwałości utworzonych wiązań na ekstrakcję, z godnie z poniższym wzorem:

$$R_{DMF} = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_0}{\left(\frac{K}{S}\right)_1} \cdot 100\%$$

gdzie:

$\left(\frac{K}{S}\right)_0$ - wartości dla próbek po barwieniu; $\left(\frac{K}{S}\right)_1$ - wartości dla próbek po ekstrakcji DMF.

Wybarwione próbki tkaniny kationizowanej chlorkiem chlorocholiny barwione w warunkach „eco-friendly” tworzą wyłącznie wiązania jonowe, które nie są odporne na ekstrakcję DMF. Tkanina niemodyfikowana w tych warunkach barwienia ulega jedynie nietrwałemu zabrudzeniu, a barwnik ulega ekstrakcji z włókna. W obydwu przypadkach pozostają na włóknie jedynie niewielkie ilości barwników zaadsorbowane w porach, które dadzą się usunąć przy dłuższej ekstrakcji.

Barwnik Reactive Red 274 jako barwnik bireaktywny zabarwia kationizowane próby najbardziej powierzchniowo i ulega agregacji, a po obróbce ekstrakcyjnej następuje wzmocnienie barwy. W przypadku Reactive Blue 19 na tkaninie kationizowanej z CHPTAC, niższa moc barwy po ekstrakcji DMF może być związana z możliwością pośredniego tworzenia wiązania jonowego grupy β -siarczanoetylowinylosulfonowej z grupą amoniową modyfikowanej celulozy, co podwyższa absorbcję barwnika na włókno, ale może obniżyć efektywność tworzenia wiązania kowalencyjnego.

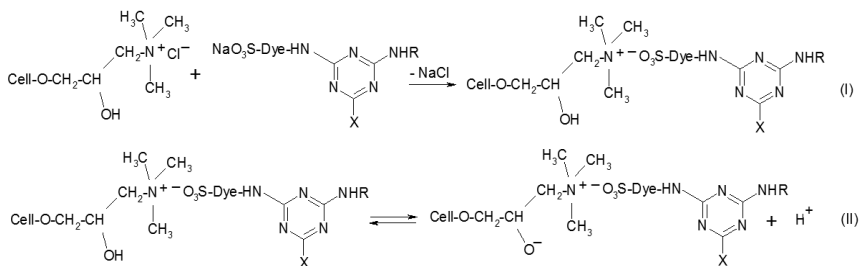
Z przedstawionych danych wynika jednoznacznie, że modyfikacja celulozy modyfikatorami posiadającymi w łańcuchu grupy hydroksylowe w pozycji β do grupy czwartorzędowej pozwala na tworzenie z nimi podczas barwienia w warunkach „eco-friendly” wiązań kowalencyjnych o trwałości jak w metodach konwencjonalnych.

Proponowane mechanizmy wiązania barwnika reaktywnego z kationizowaną celulozą

Barwniki reaktywne w ekologicznej metodzie barwienia celulozy kationizowanej [Cell-O-HPTA]⁺Cl⁻ lub [Cell-O-IME]⁺Cl⁻ oprócz silnych wiązań jonowych, które powstają jako pierwsze, tworzą także wiązania chemiczne (wiązania kowalencyjne) z grupą hydroksylową znajdującą się w pozycji β sąsiadującej z czwartorzędową grupą amoniową (bardzo silna pozytywna grupa).

Mechanizm barwienia przebiega w dwóch etapach:

- 1- bardzo szybkie wyczerpanie barwnika z kąpeli wynikające z utworzenia wiązania jonowego (grupa sulfonowa barwnika+grupa czwartorzędowa modyfikowanej celulozy)
- 2- dysocjacja grupy hydroksylowej w łańcuchu modyfikatora i szybki atak powstałego nukleofilu na elektrododatnią pozycję atomu węgla w układzie reaktywnym barwnika reaktywnego z wytworzeniem wiązania kowalencyjnego.

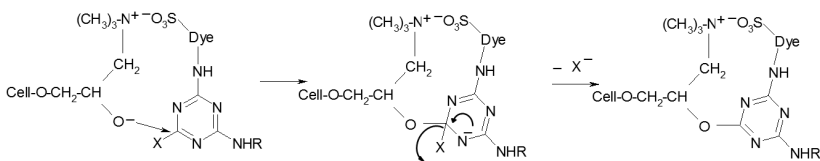


gdzie: R – różne podstawniki w barwnikach o wzorach RR 24: 1, 274, RBI 160, and RR 221

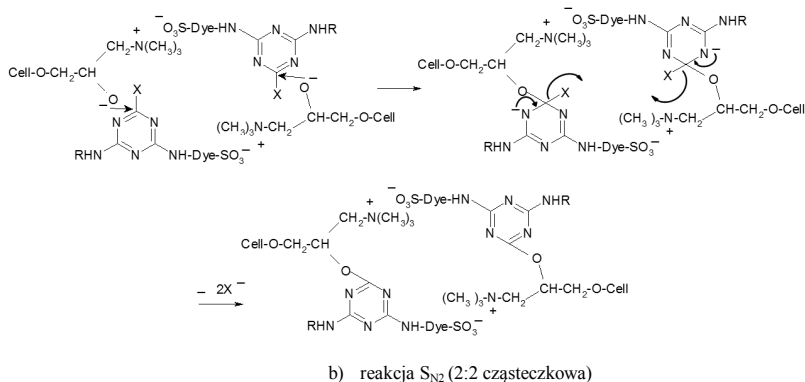
X- chlorowec, kwas nikotynowy

Rys. 6. Proponowany mechanizm w pierwszym etapie barwienia dla barwników chlorotriazynowych w ekologicznych warunkach barwienia (I – utworzenie wiązania jonowego;

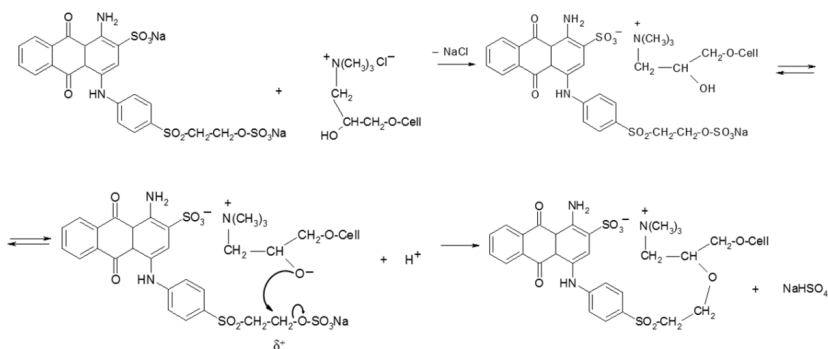
II – dysocjacja grupy hydroksylowej w parze jonowej: kationizowana celuloza+ barwnik reaktywny na włóknie)



a) reakcja S_{N2} (1:1 cząsteczkowa)



Rys. 7. Proponowany mechanizm drugiego etapu barwienia w warunkach eco-friendly dla barwników triazynowych: reakcja substytucji w obszarze jednej cząsteczki (a), podobnie dla układu międzycząsteczkowego (b), gdzie: R- różne podstawniki w strukturze barwników RR 24: 1, 274, RBl 160, and RR 221
X- chlorowec, kwas nikotynowy

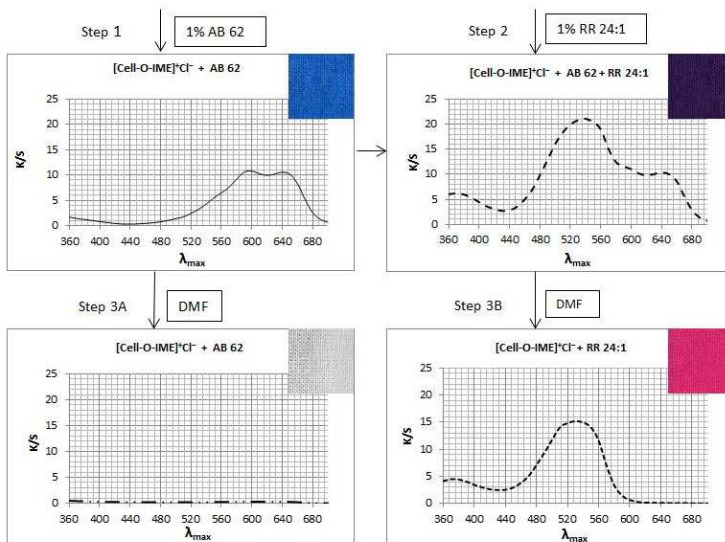


Rys. 8. Proponowany mechanizm tworzenia wiązania kowalencyjnego dla barwników winylosulfonowych w warunkach barwienia „eco-friendly” np. RB 19 z $[\text{Cell-O-HPTA}]^-\text{Cl}^-$

Podobny mechanizm reakcji proponuje się także przy barwieniu celulozy kationizowanej modyfikatorem Texamin ECE New.

Barwienie mieszane (barwnik kwasowy i reaktywny)

Dla potwierdzenia, że w warunkach barwienia „eco-friendly” pomiędzy barwnikiem i kationizowaną celulozą powstają wiązania jonowe i kowalencyjne wykonano barwienie mieszane z zastosowaniem barwnika kwasowego i reaktywnego zgodnie z załączonym schematem:



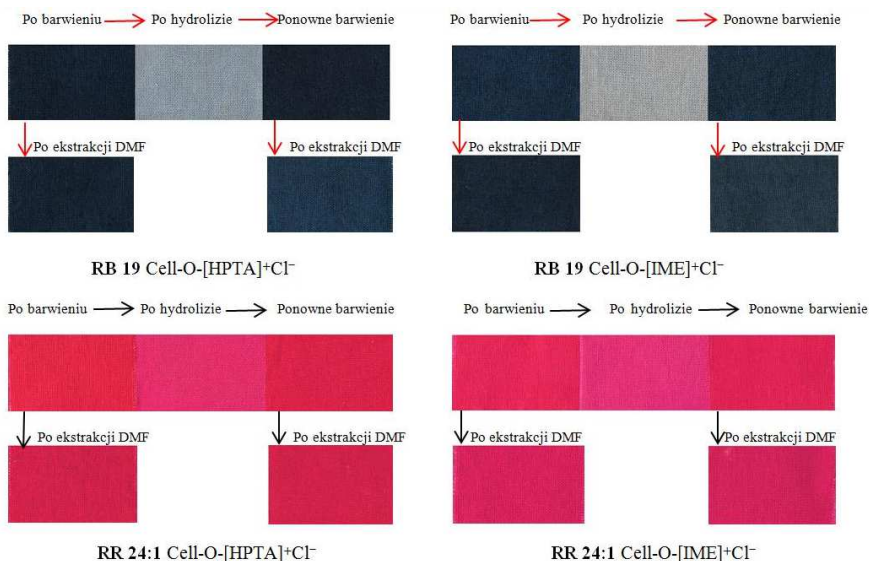
Rys. 9. Diagram przedstawia przebieg procesu barwienia mieszanego $[\text{Cell-O-IME}]^+\text{Cl}^-$ z AB 62 i RR 24:1 oraz wartości K/S po barwieniu i ekstrakcji wrzącym DMF

Barwienie mieszane $[\text{Cell-O-IME}]^+\text{Cl}^-$ z barwnikami reaktywnymi i kwasowymi wykazało, że oba barwniki w ekologicznych warunkach barwienia zostały całkowicie wyczerpane i tworzą wiązania jonowe z silnymi centrami amoniowymi. Jednak odporne na traktowanie ekstrakcyjne DMF (etap 3B) wiązanie kowalencyjne utworzyło się tylko między $[\text{Cell-O-IME}]^+\text{Cl}^-$ i RR 24:1. Jest to potwierdzenie powstawania wiązań kowalencyjnych między reaktywnymi barwnikami a grupami hydroksylowymi/nukleofilowymi w łańcuchu modyfikatora.

Hydroliza wiązania barwników reaktywnych z kationizowaną celulozą

Wykonano próby hydrolizy kwaśnej (dla wiązań powstałych wg mechanizmu substytucji) i alkalicznej (dla wiązań powstałych według mechanizmów addycji) w warunkach stosowanych do wybarwień na celulozie niemodyfikowanej. Do badań wybrano wybarwienia z Reactive Red 24:1 i Reactive Blue 19 na kationizowanych tkaninach z CHPTAC i Texamin ECE New. Próbkę wybarwień po obróbce hydrolitycznej wykazywały we wszystkich przypadkach bardzo znaczny ubytek mocy barwy. Próbkę po dokładnym wypłukaniu poddano ponownemu barwieniu w tych samych warunkach jak pierwotnie barwione. Po okresie 30 min barwienia, nastąpiło wyczerpanie ich z kąpeli, a wybarwienia uzyskały zbliżoną moc barwy do tej przed hydrolizą i miały nieco niższą odporność na ekstrakcję DMF. Badania te potwierdzają tworzenie się ponownego wiązania

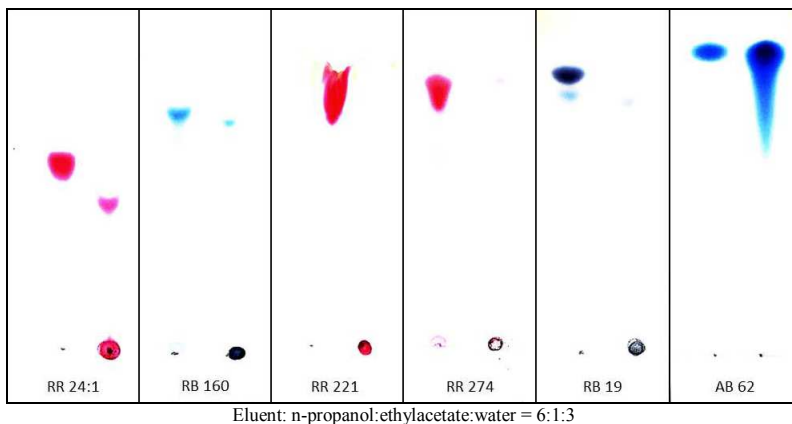
nia kowalencyjnego z grupą hydroksylową modyfikatora. Pozwalają również na stwierdzenie, że podczas obróbki hydrolytycznej nie następuje zerwanie wiązania kowalencyjnego pomiędzy modyfikatorem a grupą hydroksylową celulozy. W innym przypadku byłoby niemożliwe nie tylko ponowne zabarwienie, ale i przyrost mocy wybarwienia.



Rys. 10. Schemat procesu barwienia, obróbki hydrolytycznej (alkalicznej dla RB 19 i kwaśnej dla RR 24;1) i ekstrakcji w DMF na kationizowanej celulozie z zastosowaniem CHPTAC i Texamin ECE New

Reakcja barwników reaktywnych z Texamin ECE New

Przeprowadzono reakcję wkraplając do 1% roztworów barwników reaktywnych roztwór 1 % modyfikatora Texamin ECE New. Bardzo szybko wytrącał się barwny osad, a kąpiel była praktycznie bezbarwna. Osad przemyto wodą, odsączono i wysuszono. Barwny produkt reakcji nie rozpuszczał się w podstawowych rozpuszczalnikach, kwasie octowym i NaOH, a także w DMF. Tylko osad z barwnikiem kwasowym rozpuszczał się w DMF. Dyspersję otrzymanych pigmentów w DMF poddano chromatografii cienkowarstwowej w odniesieniu do bazowych barwników.



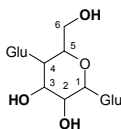
Rys. 11. Chromatogram TLC produktów otrzymanych w reakcji barwników reaktywnych i barwnika kwasowego z $[\text{IME}]^+\text{Cl}^-$ (po lewej –barwnik analizowany, po prawej –produkt reakcji z $[\text{IME}]^+\text{Cl}^-$)

Chromatogram TLC potwierdza, że nastąpiła reakcja pomiędzy barwnikiem reaktywnym i grupą hydroksylową modyfikatora z utworzeniem wiązania kowalencyjnego.

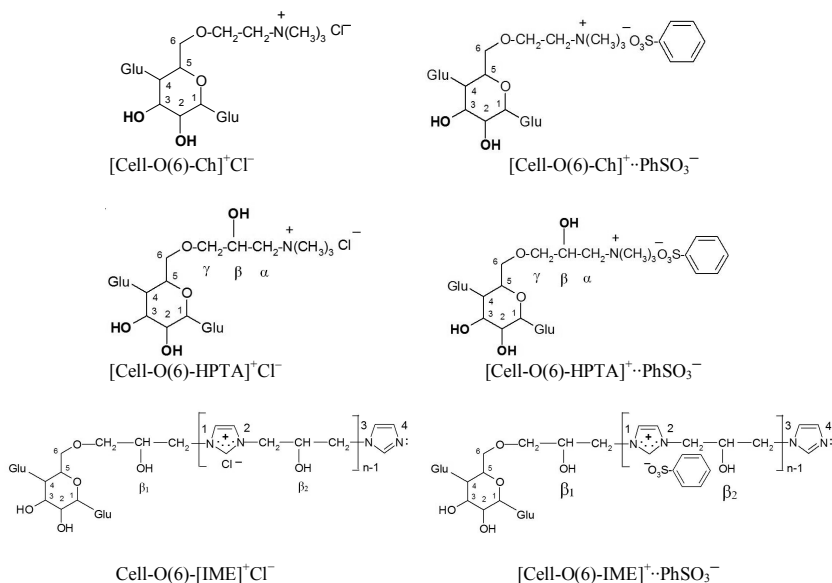
Badanie gęstości elektronowej na atomach tlenu w grupach hydroksylowych

Dla oceny gęstości elektronowej na atomach tlenu w grupach hydroksylowych celulozy przed i po modyfikacji wykorzystano program obliczeniowy Hyperchem v.8.06 [32] uwzględniający analizę mechaniki molekularnej MM+ z wykorzystaniem optymalizacji cząstek oraz obliczeń kwantowo-chemicznych PM3 metodą wszystkich orbitali walencyjnych.

Ze względu na złożoność programu i czas potrzebny do obliczeń, do wyznaczania gęstości elektronowej na atomach tlenu w grupach hydroksylowych konieczne było przyjęcie uproszczeń: długości makrocząsteczki celulozy do 3 grup glukopiranozy, pominięcie grup sulfonowych w analizowanych barwnikach oraz przyjęcie 2 merów w modyfikatorze Texamin ECE New. Przy analizie wiązania jonowego i jego wpływu na zmiany elektronowe zastosowano kwas benzenosulfonowy jako odpowiednik barwników z grupą sulfonową. Ponadto założono, że w większości przypadków i w większym stopniu reakcja z celulozą zachodzi z grupą hydroksylową przy I rzędowym atomie węgla C(6).



Cell = (Glu)₃



Rys. 12. Wzory modelowe przyjęte do badań gęstości elektronowej

Tabela . 4. Zestawienie wyników obliczeń gęstości elektronowych

Budowa chemiczna próbki	Gęstość elektronowa na atomach tlenu i azotu grup amoniowych								
	O(2)	O(3)	O(6)	O(β)	O(β_1)	O(β_2)	N(1)	N(2)	N(CH ₃) ₃ ⁺
[Cell-OH =Glu] ₃	-0.287	-0.291	-0.341	---	---	---	---	---	---
[Cell-O(6)-Ch] ⁺ Cl ⁻	-0.300	-0.323	---	---	---	---	---	---	0.633
[Cell-O(6)-Ch] ⁺ · PhSO ₃ ⁻	-0.300	-0.324	---	---	---	---	---	---	0.683
[Cell-O(6)-HPTA] ⁺ Cl ⁻	-0.281	-0.315	---	-0.319	---	---	---	---	0.638
[Cell-O(6)-HPTA] ⁺ · PhSO ₃ ⁻	-0.290	-0.320	---	-0.309	---	---	---	---	0.718
[Cell-O(6)-IME] ⁺ Cl ⁻	-0.286	-0.315	---	---	-0.319	-0.311	0.445	0.407	---
[Cell-O(6)-IME] ⁺ · PhSO ₃ ⁻	-0.292	-0.311	---	---	-0.311	-0.318	0.410	0.368	---

Atomy tlenu w grupach hydroksylowych w pozycjach 2 i 3 w celulozie są bardzo silnie zaangażowane w międzycząsteczkowe wiązania wodorowe (nieuwzględnione w obliczeniach kwantowych), co znacznie zmniejsza ich zdolność do przeprowadzania reakcji chemicznych, zwłaszcza w warunkach obojętnych. Grupa hydroksylowa z atomem tlenu O(β), w sąsiedztwie grupy amoniowej w pochodnej [Cell-O(6)-HPTA]⁺Cl⁻, nie uczestniczy w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniach wodorowych. Po utworzeniu wiązania jonowego pomiędzy grupą sulfonową barwnika i grupą amoniową modyfikatora łatwo ulega reakcji dysocjacji z utworzeniem nukleofila i reaguje z reaktywnym układem barwnika, tworząc silne wiązanie kowalencyj-

ne. W przypadku obu modyfikatorów tworzenie wiązania jonowego wywołuje zmiany w gęstościach elektronowych grup hydroksylowych w łańcuchach modyfikatorów, w następstwie tych reakcji następuje utworzenie wiązań kowalencyjnych.

Wnioski

Efektywność układów reaktywnych zależy od dwóch podstawowych elementów: pozbawionego elektronów „reaktywnego” centrum na atomie węgla w barwniku oraz bogatego w elektrony „centrum nukleofilowego” we włóknie [8]. Badając procesy barwienia celulozy kationizowanej za pomocą CHPTAC i Texamin ECE New stwierdzono, że w kąpeli wodnej bez dodatku elektrolitów i zasad w temperaturze pokojowej barwniki reaktywne różnych klas tworzą trwałe wiązanie chemiczne z silnie nukleofilową grupą hydroksylową zlokalizowaną w łańcuchu modyfikatora zgodnie z mechanizmem podstawienia/addycji. To trwałe wiązanie reaktywnego barwnika zostało potwierdzone przez ekstrakcję we wrzącym DMF, kwasowo-zasadową hydrolizę utworzonego wiązania pseudoestrowego/eterowego i skuteczne ponowne barwienie w takich samych warunkach jak barwienie podstawowe. Analiza z wykorzystaniem optymalizacji cząstek z wykorzystaniem mechaniki molekularnej MM+ oraz obliczeń kwantowo-chemicznych PM3 metodą wszystkich orbitali walencyjnych potwierdziła eksperymentalne wyniki wysokiej aktywności nukleofila tworzącego się na grupie hydroksylowej w łańcuchu modyfikatora.

Literatura

- [1] Acharya, S., Abidi, N., Rajbhandari, R. *et al.* Chemical cationization of cotton fabric for improved dye uptake. *Cellulose* **21**, 4693–4706 (2014). doi.org/10.1007/s10570-014-0457-2
- [2] <https://obserwatorgospodarczy.pl/2022/11/30/piec-panstw-na-swiecie-odpowiada-za-75-produkcji-bawelny/>
- [3] Arivithamani N., Dev. V.R.G.; Industrial scale salt-free reactive dyeing of cationised cotton fabric with different reactive dye chemistry; *Carbohydrate Polymers* **174**(2017a)137-145, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.045>
- [4] Aktek T., Mallekut Millat A.K.M.; Salt free dyeing of cotton fiber – a critical review; *International Journal of Textile Science*, (2017) **6**(2):21-33; doi:10.5923/j.textile.20170602.01<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>
- [5] Lewis D.M. (2014) Developments in the chemistry of reactive dyes and their application proces”. *Color Technol.* **130**. 382-412. DOI: 10.1111/cote.12114
- [6] Lewis D.M, Broadbent PJ, Vo LTT (2008) Covalent fixation of reactive dyes on cotton under neutral conditions. *AATCC Review* **8**(1):35-41. <https://www.researchgate.net/publication/289541870>
- [7] Zhang Y, Zhang W.; Clean dyeing of cotton fiber using a novel nicotinic acid quaternary triazene cationic reactive dye: salt-free, alkali-free, and non-toxic by product; *Clean Tech. Environ. Policy* (2015) **17**:563-569; <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0821-9>
- [8] Niu T, Wang X, Wu Ch, sun D, Zhang X, Chen Z, Fang L (2020) Chemical modification of cotton fabrics by a bifunctional cationic polimer for salt-free reactive dyeing. *ACS Omega* **5**. 15409-15416; doi.org/10.1021/acsomega.0c01530
- [9] Aktek T, Mallekut Millat AKM (2017b) Salt free dyeing of cotton fiber – a critical review. *Int J Text Sci*, **6**(2):21-33. <http://article.sapub.org/10.5923.j.textile.20170602.01.html>
- [10] Wang i Lewis 2002
- [11] Durasevic V., Sutlović A., Parac-Osterman D. *Quantity determination of available hydroxyl groups with C.I. Reactive Blue 19*; Faculty of Textile Technology, Zagreb (2008). <https://www.bib.irb.hr/266311?rad=266311>

- [12] Bashar MM, Khan MA (2013), An overview on surface modification of cotton fiber for apparel use. *J. Polym. Environ* 21:181-190; DOI:10.1007/s10924-012-0476-8
- [13] Correia J, Rainert KT, Oliveira FR, Curto Valle R, Valle JAB (2020) Cationization of cotton fiber - an integrated view of cationic agents, processes variables, properties, market and future prospects. *Cellulose* 27:8527-8550. doi.org/10.1007/s10570-020-03361-w
- [14] Lukoś A, Ornaf W (1966) Barwniki reaktywne - budowa i zastosowanie. WPLiS, Warszawa (in polish)
- [15] Montazer M, Malek RMA, Rahimi A (2007) Salt free reactive dyeing of cationised cotton. *Fibers and Polymers* 8(6):608-612. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02875997>
- [16] Heinze T, Koschella A, El Seoud OA (2018) Cellulose derivatives – synthesis, structure, and properties. *Springer* 444, ISSN 2364-1878. doi.org/10.1007/978-3-73168-1
- [17] Oakes J, Graton P, Dixon S (2004) Solubilisation of dyes by surfactant micelles. Part 3: Durability of dye fixatives. *Color Technol* 120:276-283. doi.org/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00231.x
- [18] Stiepanow BI (1980) *Podstawy Chemii i Technologii Barwników Organicznych*. WNT Warszawa ISBN 83-204-0202-6, pp. 242 (in polish)
- [19] Atiq MS, Rehman A, Iqbal K, Safdar F, Basit A, Ashraf M, Maqsood HS, Khan A (2019) Salt free sulphur black dyeing of cotton fabric after cationisation. *Cellulose Chem and Technol* 53(1-2):155-161. <https://www.semanticscholar.org/paper/Salt-Free-Sulphur-Black-Dyeing-of-Cotton-Fabric-of-Atiq-Rehman/63672605a3faa611cddb709943e847f62c5f20442>
- [20] Farrell MJ, Ormond RB, Gabler WJ (2015), Quantitative analysis of trimethylamine in cotton fabrics cationised with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride. *Cellulose*. 22: 3435-3439; DOI 10.1007 / s10570-015-0692-1.
- [21] European Union Risk Assessment Report (2021), (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride (CHPTAC)_(Final Approved Version). Accessed 07.09.2021 <https://echa.europa.eu/documents/10162/7ce22d7d-8793-4da1-903d-60fbf738aacd>
- [22] Fung K, Shu D, Liu X, Cai Y, An F and Zhang X (2018), Reactive pad-steam dyeing of cotton fabric modified with cationic P(St-BA-VBT) nanospheres. *Polymers* 10. 564; DOI: 10.3390/polym.10060564
- [23] Wolela AD (2019), An overview on surface modification of cotton using cationic reagents for salt-free or low salt dyeing. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*. ISSN: 2577-2927 **5** (1), DOI: 10.19080/CTFTE.2019.05.555655
- [24] Correia, J., K. Mathur, M. Bourham, F.R. Oliveira, R. Curto Valle, J.A.B. Valle, and A.-F.M. Seyam. (2021). Surface functionalization of greige cotton knitted fabric through plasma and cationization for dyeing with reactive and acid dyes. *Research Square*. Accessed 15 November 2022 <https://assets.researchsquare.com/files/rs-248369/v1/cc4a0de1-df31-494e-9e47-1a5b969bd4d8.pdf?c=1631887162>
- [25] Chattopadhyay DP 2015 Chattopadhyay, D.P. 2001. Cationisation of cotton for low-salt or salt-free dyeing. *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, vol. **20**, pp 108-115
- [26] Arivithamani N, Dev VRG (2017) Cationisation of cotton for industrial scale salt-free reactive dyeing of garments. *Clean Tech Environ Policy* 19:2317-2326. doi.org/10.1007/s10098-017-1425-y
- [27] Venkataraman K (1972) *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press New York and London vol 6 Reactive Dyes
- [28] Clark M (2011) *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*. Woodhead Publishing Limited vol 1 Principles, Procedures and Types of Dyes Clark 2011
- [29] Burkinshaw SM (2016) *Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration*. J. Wiley and Sons in association Society Dyers and Colourists. ISBN 978-1-118-72569-6
- [30] Prus, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. (2022a). Eco-friendly dyeing of cationised cotton with reactive dyes - mechanism of bonding reactive dyes with CHPTAC cationised cellulose. *Cellulose*, **29** (7), pp. 4167-4182, doi:10.1007/s10570-022-04521-w
- [31] Prus, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. (2022b). Mechanism of bonding reactive dyes with copolymer (chloromethyl)oxirane-1H-imidazole cationised cellulose. *Materials* **2022**, **15** 13, 4664 <https://doi.org/10.3390/ma15134664>
- [32] Hyperchem v.8.06 programme (Hypercube, Inc. Gainesville, Florida, US)
- [33] Zollinger H. (2003) *Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, Verlag, Helvetia Chimica Acta, Willey-VCH, 237

Narzędzia cyfrowe wspierające zrównoważony rozwój przemysłu włókienniczego

Edyta Sulak,

Sieć Badawcza Łukasiewicz–Łódzki Instytut Technologiczny

Streszczenie

intensywny rozwój przemysłu włókienniczego spowodował wzrost jego negatywnego wpływu na środowisko. Komisja Europejska opracowała pakiet inicjatyw politycznych wspierających zieloną transformację – Europejski Zielony Ład. Zielona transformacja nie jest możliwa bez transformacji cyfrowej. W referacie zaprezentowano przykłady technologii i rozwiązań cyfrowych wdrażanych i rozwijanych w procesie projektowania, produkcji i na etapie wycofania wyrobu z użytku

Summary

The intensive development of the textile industry resulted in an increase in its negative impact on the environment. The European Commission has developed a package of policy initiatives to support the green transition - the European Green Deal. A green transformation is not possible without a digital transformation. The paper presents examples of digital technologies and solutions implemented and developed in the process of design, production and at the end of use phase.

Wprowadzenie

Jednym z wyzwań, przed którym stoi polska gospodarka jest zielona transformacja. Osiągnięcie neutralności klimatycznej gospodarki Unii Europejskiej do 2050 r. będzie możliwe m.in. poprzez:

- transformację w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym obejmującą ekoprojektowanie, nowe modele biznesowe, obniżenie emisyjności przemysłu energochłonnego, zarządzanie odpadami;
- eliminowanie zanieczyszczeń – strategia ZeroWaste, zrównoważone stosowanie substancji chemicznych, zmniejszenie zanieczyszczenia wody, powietrza i gleby, poprawa jakości powietrza .

Przemysł włókienniczy obejmujący długi, złożony i wzajemnie powiązany łańcuch wartości wnosi istotny wkład w gospodarkę Unii Europejskiej. Według szacunków EURATEX, obroty

branży włókienniczo-odzieżowej w UE-27 w 2021 r. wyniosły 147 mld Euro, przy inwestycjach na poziomie 5 mld Euro i ok. 1,3 mln pracowników w 143 000 firm.

Wg European Environment Agency¹ przemysł odzieżowy, obuwniczy i tekstyliów domowych jest czwartym co do wielkości sektorem pod względem zużycia zasobów, w tym wody (po produkcji żywności, mieszkalnictwie i transporcie) biorąc pod uwagę konsumpcję w UE. Sektory te zajmują drugą pozycję jeśli chodzi o użytkowanie gruntów i piątą pod względem poziomu emisji gazów cieplarnianych (3 – 10% globalnej emisji CO₂e). Szacuje się, że w ujęciu globalnym przemysł włókienniczy zużywa rocznie około 93 mld m³ wody słodkiej, co odpowiada rocznym potrzebom konsumpcyjnym pięciu milionów mieszkańców. Co roku jeden mieszkaniec Europy generuje powyżej 15 kilogramów odpadów włókienniczych. Największe ich źródło stanowią wyrzucone ubrania i tekstylia domowe².

Technologie cyfrowe mogą odgrywać kluczową rolę w przyspieszaniu zielonej transformacji przemysłu włókienniczego. Wdrażanie innowacyjnych rozwiązań opartych na sztucznej inteligencji (AI), przemysłowym internecie rzeczy (IIoT) czy rozwiązań z zakresu biotechnologii przemysłowej, robotyki i mikroelektroniki będą napędzać również przyszłą konkurencyjność sektora włókienniczo-odzieżowego.

W Strategicznym Planie Badań i Innowacji 2022 opracowanym przez Textile ETP³ jednym ze strategicznych obszarów innowacji jest obszar - „**Cyfrowe: materiały tekstylne, produkty, produkcja, łańcuchy dostaw i modele biznesowe**“ (*Digitised textile materials, products, manufacturing, supply chains and business models*), obejmujący zastosowanie technologii i rozwiązań cyfrowych w procesie projektowania, produkcji, jak i cyfryzację łańcucha dostaw czy modeli biznesowych.

Obecnie w Europie podejmowanych jest szereg inicjatyw mających stymulować zieloną i cyfrową transformację w każdym obszarze działalności przedsiębiorstwa, obejmującą nie tylko zmiany technologiczne ale również zmiany organizacyjne, procesów i modeli biznesowych i kulturowe.

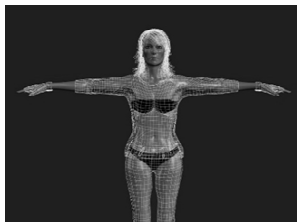
Projektowanie

Na etapie projektowania obserwujemy przejście od tradycyjnego projektowania „ręcznego” do **projektowania 3D** czy **projektowania wirtualnego**. Obecnie systemy projektowania 3D znalazły już zastosowanie przy opracowywaniu prototypów odzieży w celu uzupełnienia klasycznych

¹ Briefing No 10/2019 Textiles in Europe's circular economy.

² Raport, Apparel, Fashion & Luxury Group, Scaling textile recycling in Europe—turning waste into value, McKinsey, 2022.

³ Textiles ETP, Strategic Research and Innovation Agenda 2022 „Ready to Transform”



systemów projektowania 2D. Budowane są bazy danych z informacją na temat dostępnych wyrobów włókienniczych i ich właściwości, a na ich podstawie symulacje właściwości materiałów od przędzy do gotowego produktu. Skanery sylwetki ludzkiej umożliwiają tworzenie awatarów i w konsekwencji personalizację wyrobów. Zastąpienie fizycznych prototypów odzieży projektami wirtualnymi zmniejsza zu-

życie zasobów jak również ilość generowanych odpadów i ułatwia interakcje z klientem. Ponadto wykorzystanie narzędzi cyfrowych pozwala skrócić czas rozwoju produktu oraz czas wprowadzenia produktu na rynek. Zapewnia to rozwój sektora z uwzględnieniem idei zrównoważonego rozwoju.

Innym z narzędzi cyfrowych wspierających innowacje, wzrost, wydajność i produktywność procesów rozwojowych przedsiębiorstwa oraz projektowanie bardziej zrównoważonych materiałów, procesów i produktów jest **cyfrowy bliźniak**, m.in. poprzez optymalizację i usprawnienie procesów produkcyjnych. Cyfrowy bliźniak to wirtualny model rzeczywistego produktu lub procesu zbudowany w oparciu o zebrane, np. przez czujniki IoT, dane geometryczne, materiałowe, technologiczne czy algorytmy sztucznej inteligencji. Bliźniak cyfrowy łączy obiekt fizyczny z jego cyfrowym odwzorowaniem w przestrzeni wirtualnej. Technologia ta znajduje zastosowanie w testowaniu różnych rozwiązań i wprowadzaniu zmian w produktach, testach wytrzymałości, funkcjonalności opracowanych prototypów, wizualizacji danych procesowych, analizie błędów czy niezgodności w koncepcjach projektowych. Technologia ta umożliwia również skuteczne monitorowanie upraw i hodowli zwierząt, np. pozwala rolnikom uzyskać optymalną jakość wełny poprzez monitorowanie warunków pogodowych i symulowanie przyszłych zdarzeń, co pozwala dokładnie przewidzieć produktywność gospodarstwa w każdym miesiącu i na podstawie zebranych danych przewidzieć najlepszy czas zbioru wełny.

Procesy produkcyjne

Wsparciem przedsiębiorców w gromadzeniu większej ilości informacji i ich wykorzystaniu w celu podejmowania działań na rzecz bardziej zrównoważonych i wydajnych procesów produkcyjnych jest **przemysłowy internet rzeczy**. IIoT to globalna, dynamiczna sieć obiektów fizycznych, systemów, platform i aplikacji w środowisku przemysłowym, potrafiących prowadzić komunikację i dzielić się informacjami między sobą, jak również z otoczeniem zewnętr-

nym⁴. Dzięki IIoT możliwe jest monitorowanie zużycia wody i energii i w konsekwencji optymalizacja ich zużycia na podstawie analizy danych z czujników dotyczących zużycia wody/energii i identyfikacji urządzeń/procesów zużywających znaczne ilości wody/energii lub ją marnujących. Zastosowanie odpowiednich czujników pozwala na gromadzenie informacji na temat generowanych zanieczyszczeń powietrza np. emisji NOx i rejestracji każdego odchylenia od ustawionych poziomów emisji. W przypadku rejestracji odchylenia automatycznie wygenerowany alarm i raport może zostać przesłany sms'em lub mailowo. Ponadto IIoT pozwala na eliminację błędów w procesach produkcyjnych, minimalizowanie wpływu łańcucha dostaw na środowisko dzięki monitoringowi i kontroli zużycie paliwa podczas transportu. IIoT może zostać wykorzystany również do dostarczania niezbędnych informacji systemowych w celu podjęcia prewencyjnych działań konserwacyjnych i zapewnienia bezpieczniejszych procesów produkcyjnych a w konsekwencji podniesienia bezpieczeństwa personelu, jednego z aspektów zrównoważonego rozwoju. Nierzadko monitorowanie urządzeń i optymalizacja procesów produkcyjnych realizowane są w oparciu o rozwiązania chmurowe. Infrastruktura oparta na chmurze zapewnia m. in. śledzenie i



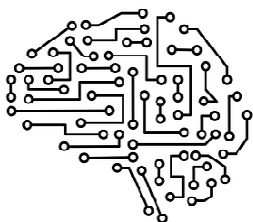
uzyskanie danych telemetrycznych urządzeń, zdalny dostęp do urządzeń, dostarczanie informacji i alertów, które pozwalają zminimalizować czas przestoju, uniknąć awarii lub błędów czy automatyzację procesu raportowania. Deutsche Telekom zbudował ekosystem, który obejmuje cały proces recyklingu wyrobów włókienniczych, w tym inteligentną kontrolę poziomu napełnienia pojemników na odpady włókiennicze. Pojemniki te wyposażone są w czujniki poziomu napełnienia. Czujniki te mierzą poziom napełnienia pojemnika i przesyłają informację o jego aktualnym poziomie napełnienia do chmury, gdzie dane są przetwarzane i wyświetlane na stronie internetowej. W ten sposób odbiorca odpadów wie, kiedy kontener jest pełny i należy go opróżnić. Inteligentne rozwiązanie pozwala uniknąć niepotrzebnych kontroli poziomu napełnienia i zoptymalizować cykle odbioru pojemników oraz trasy transportowe, co w konsekwencji przyczynia się do zmniejszenia zużycia paliwa i emisji CO₂.

Jednakże nawet najbardziej doświadczeni pracownicy zakładów produkcyjnych nie są w stanie na podstawie zgromadzonych danych uchwycić wszystkich istotnych parametrów i ich współzależności. Niejednokrotnie w odniesieniu do optymalizacji jakości wyrobu włókiennicze są to zbiory 200-300 zmiennych, ciągły strumień danych. W tym przypadku stosuje się sys-

Jednakże nawet najbardziej doświadczeni pracownicy zakładów produkcyjnych nie są w stanie na podstawie zgromadzonych danych uchwycić wszystkich istotnych parametrów i ich współzależności. Niejednokrotnie w odniesieniu do optymalizacji jakości wyrobu włókiennicze są to zbiory 200-300 zmiennych, ciągły strumień danych. W tym przypadku stosuje się sys-

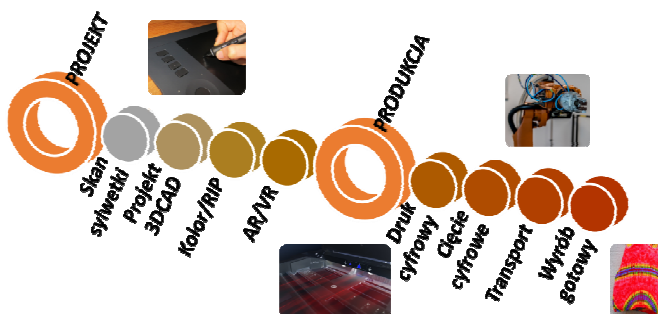
⁴ Na podstawie: Wittbrodt, P., Łapuńka, I. (2017). Przemysł 4.0 - wyzwanie dla współczesnych przedsiębiorstw produkcyjnych, W: R. Knosala (red.), Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji (tom 2, 793-799). Opole: Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją.

temy oparte na **sztucznej inteligencji**. W przypadku optymalizacji zużycia energii, czujniki i systemy automatyki dostarczają ważnych danych wejściowych, podczas gdy liczniki energii elektrycznej i gazu w sposób ciągły przesyłają dane dotyczące zużycia energii. Wygenerowane zbiory danych są używane do uczenia się sztucznych sieci neuronowych.



Sztuczna inteligencja jest stosowana również do identyfikacji wad produktu finalnego. Bazując na obrazie pozyskanym z kamery, ocenia czy powstający wyrób posiada wadę. Po zidentyfikowaniu wady informacja przesyłana jest do systemów automatyki przemysłowej, które w odpowiedzi bezpiecznie zatrzymują proces produkcji lub zmieniają jego parametry. Informacja o wykryciu potencjalnej wady może

również zostać przekazana operatorowi.



Schemat projektowania i produkcji z wykorzystaniem narzędzi cyfrowych

Technologie cyfrowe, które znalazły zastosowanie na wszystkich etapach cyklu życia produktu, mogą również odgrywać kluczową rolę w przyspieszaniu podejmowania odpowiednich decyzji, w szczególności poprzez zastosowanie opartego na **blockchain** systemu zarządzania danymi w ramach różnych łańcuchów wartości, ułatwiającego i przyspieszającego weryfikację między partnerami biznesowymi.

FibreTrace® udostępniła platformę opartą na technologii blockchain, która zapewniając możliwość identyfikacji włókien ułatwia lepsze śledzenie ich pochodzenia, sposobu produkcji oraz większą dostępność danych dla producentów, marek i sprzedawców detalicznych jak i konsumentów stosujących idee zrównoważonego rozwoju.

Podsumowanie

Zanieczyszczenie powietrza, wód słodkich, mórz i gleby stanowi jedno z głównych zagrożeń dla bioróżnorodności i ekosystemów, jak i zdrowia człowieka. Jednym z priorytetów Komisji Europejskiej na najbliższe lata jest transformacja UE w kierunku gospodarki czystej, neutralnej dla klimatu. Taka transformacja, zapobieganie zanieczyszczeniom środowiska lub ich ograniczenie wymaga zrównoważonego sposobu zarządzania zasobami, między innymi poprzez ekoprojektowanie i zagospodarowanie odpadów, zrównoważonych procesów produkcyjnych, nowych modeli biznesowych i zrównoważonego sposobu konsumpcji. Transformacja taka nie jest możliwa bez zastosowania technologii i rozwiązań cyfrowych w procesach technologicznych, procesach biznesowych i kulturze organizacyjnej przedsiębiorstwa. Połączenie optymalnych innowacyjnych technologii z procesami, operacjami i zespołem ludzi, pozwoli na szybkie reagowanie na zmiany, zarządzanie ryzykiem, zaspokajanie wciąż zmieniających się potrzeb klientów oraz stymulowanie rozwoju przedsiębiorstwa.

Postęp proekologiczny w dziedzinie maszyn wykończalniczych

Tomasz Cieślak, Anna Cieślak
TC Kolor

Zbliżające się targi ITMA 2023 w Mediolanie są okazją do prezentacji nowych rozwiązań w maszynach dla przemysłu włókienniczego. Niniejszy referat dotyczyć będzie nowości, które zaprezentuje trzech spośród czołowych producentów maszyn włókienniczych w Europie: EFI Reggiani, MCS oraz Salvade. Zaprezentowane rozwiązania gwarantują znaczne oszczędności energii, wody i czasu, dzięki czemu są również one bardziej ekologiczne i przyjazne dla środowiska.

Nowa barwiarka firmy MCS o nazwie Chronoflow, dzięki rozwiązaniom konstrukcyjnym i doświadczeniu w produkcji w farbiarni należącej do Grupy MCS, zapewnia zmniejszenie o min 30% czasu trwania procesu, ilości zużytej wody oraz energii przy równoczesnym zwiększeniu ilości asortymentów tkanin i dzianin, które można barwić. Barwiarka została wyposażona również w nowy rodzaj dysz o kilku średnicach, które w łatwy i szybki sposób można wymontować i zmienić w zależności od potrzeb materiału.

W przypadku nowej technologii druku cyfrowego pigmentowego EFI Reggiani wprowadza na rynek drukarkę cyfrową ecoTERRA wraz z nowym typem tuszy, gwarantującym żywsze barwy, lepsze trwałości oraz bardziej miękki chwyt. EFI Reggiani ecoTERRA to kompleksowe rozwiązanie do druku pigmentowego, które nie wymaga dodatkowego sprzętu do obróbki wstępnej i końcowej. Rozwiązanie ecoTERRA zapewnia klientom przewagę konkurencyjną, radykalnie zmniejszając zużycie energii i wody w całym procesie, zapewniając bardziej zrównoważone drukowanie bezpośrednio na tkaninie. Po przejściu przez drukarkę nie wymagane są żadne dodatkowe operacje, a suszarka będąca integralną częścią drukarki zapewnia dogrzanie pigmentów i równocześnie naniesienie zmiękczacza lub apretury. Proces druku jest zatem jednoetapowy co stanowi ogromny postęp w stosunku do dotychczasowych metod druku cyfrowego. Drukarka ecoTERRA jest idealnym rozwiązaniem dla firm nie posiadających stabilizatorów, parowników, pralnic i szeregu innych maszyn wykończalniczych.

Firma Salvade, która jest wiodącym producentem parowników, kalandrów, suszarek oraz tumblearów również zaprezentuje podczas targów rewolucyjne, opatentowane rozwiązania w swoich maszynach. Będzie to m.in. parownik w którym drastycznie zmniejszono zużycie pary, nowa suszarka bębnowa oraz nowy model kalandra. Dalsze szczegóły zostaną ujawnione dopiero na targach ITMA w Mediolanie.



ZIELONY PROCES: od sloganu do rzeczywistości
Sustainability = Zrównoważony Rozwój
Aktualnie to już nie tylko slogan, to realny wymóg!

MARKI ODZIEŻOWE
Ekologiczne, certyfikowane wyroby – etykieta potwierdzająca zrównoważony proces produkcyjny

USTAWODAWSTWO
Coraz więcej uwagi poświęcone jest emisji zanieczyszczeń i zużyciu wody

PRZEDSIĘBIORCY
Wkrótce obowiązek ujawniania informacji i raportowania oraz audyty z zakresu ESG (Environmental, Social, Governance)

KONSUMENTCI
Świadome wybory oraz zrównoważony styl życia

efi REGGIANI

EFI Reggiani Pigment drukuje na całym świecie
Ponad 50 drukarek pigmentowych od 2022r

efi REGGIANI



EFI Reggiani ecoTERRA Pigment Solution



Cały proces druku w EFI Reggiani ecoTERRA!

efi REGGIANI

EFI Reggiani ecoTERRA Pigment Solution



Preparacja pod druk cyfrowy + Suszenie

Parowanie

Pranie

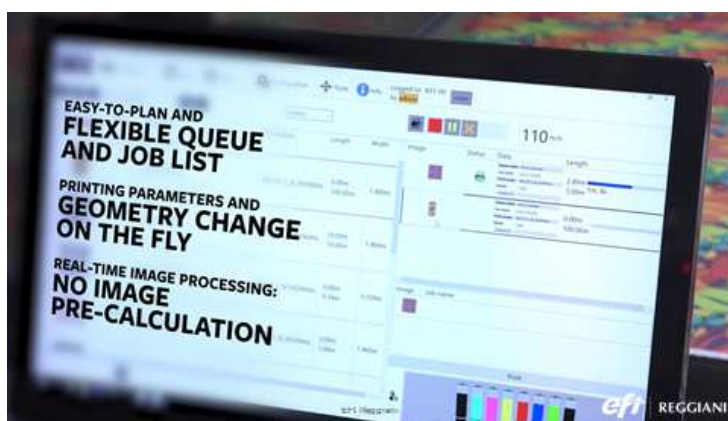
Stabilizacja

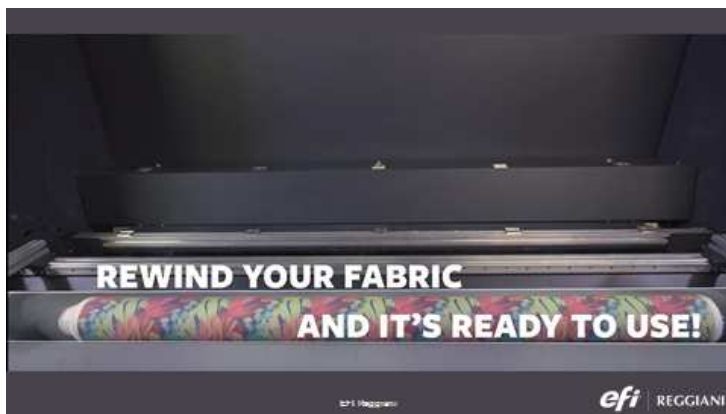
efi REGGIANI

Jakie korzyści dostarcza ecoTERRA solution?

- 🕒 Krótki czas realizacji zamówienia
- 📦 Możliwość druku bardzo krótkich serii
- ♻️ Eliminacja zapasów tkanin wstępnie impregnowanych do druku
- ⚡ Znaczna oszczędność energii i wody w całym procesie
- 🛠️ Brak dodatkowego sprzętu dla procesu drukowania
- 👉 Jedno rozwiązanie do wielu zastosowań







7 tuszy
Szeroka i żywa gama kolorów
Doskonała ostrość detali
Zwiększona żywotność głowic drukujących

efi REGGIANI

EFI Reggiani ecoTERRA główne zalety

- ♣ **Niewielkie rozmiary urządzenia i łatwa instalacja**
- ♣ **Rozwiązanie all-in-one : drukowanie + wykończenie**
 - ♣ **Nie jest potrzebne dodatkowe wyposażenie pomocnicze do przeprowadzenia impregnacji wstępnej i wykończenia końcowego**
 - ♣ **Proces przyjazny dla środowiska**
 - ♣ **Redukcja zużycia wody przez drukarkę nawet o 80%**
- ♣ **Doskonale odporności na światło oraz odporności mokre i suche**
- ♣ **Doskonała ostrość szczegółów (rozdzielczość do 2400dpi)**
- ♣ **Miękki chwyt**

Szeroki zakres zastosowań



Moda



Koszule



Bielizna nocna



Aksesoria

efi | REGGIANI

efi | REGGIANI

Szeroki zakres zastosowań



Wystrój domu



Zasłony



Outdoor

efi | REGGIANI

efi | REGGIANI

Doskonały na wielu



Bawełna



Wiskoza



Len



Mieszanki

efi | REGGIANI

efi | REGGIANI

Spełnia globalne wymogi i najwyższe standardy branżowe



E21K8S301 Centexbel
Textile and leather chemicals
Tested and verified.
www.oeko-tex.com/ecopass

This product has achieved
the **ZDHC MRSL Conformance
Level 3** in accordance with the
ZDHC MRSL V2.0



GOTS Approved Additive
Approved by Ecoert
Greenlife GOTS-
EIOCERT-08-01057

efi | REGGIANI

efi | REGGIANI

Doskonale rezultaty

Certified by Centro Tessile S.p.A. in Spa Conspetto, Como, Italy

Colour	Light Fastness ISO 105-B02	Washing ISO 105-C06	Permeation Acid ISO 105-E04	Permeation Alkaline ISO 105-F04	Cracking Fastness Dry ISO 105-K14	Cracking Fastness Wet ISO 105-K14
Black	5-7	4-5	4-5	4-5	5	4-5
Cyan	5-7	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Magenta	5-7	4-5	4-5	4-5	5	4-5
Yellow	5-7	4-5	4-5	4-5	5	4-5
Red	5-7	4-5	4-5	4-5	5	4-5
Blue	5-7	4-5	4-5	4-5	5	4-5
Green	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5

Test wykonany na niłopodanej Impregnacji w ilości owiniętej druk w rozdzielczości 600 dpi (1200 dpi dla czerni), polimeryzacja w 160 °C przez 3 minuty. Należy pamiętać, że wydajność atramentu może się różnić w zależności od substratu. Możliwość wspólnej Impregnacji w celu uzyskania jeszcze wyższych parametrów odpornościowych.

efi | REGGIANI

Wpływ na zrównoważony rozwój - proces

W porównaniu z innymi rozwiązaniami druku pigmentowego

Chemikalia



Redukcja
od 35 do 75%

Energja



Redukcja
Przynajmniej o 60%

Woda



Redukcja
do 90%

Przestrzeń



Redukcja
przynajmniej o 50%

Uwaga: powyższe redukcje dotyczą głównie w odniesieniu do standardu efi.

efi | REGGIANI

efi | REGGIANI

Podsumowanie korzyści jakie uzyskuje się z EFI Reggiani

- ♣ Mniej chemikaliów, mniej energii, mniej wody
- ♣ Kompleksowe rozwiązanie: drukowanie + wykańczanie
- ♣ Niewielkie rozmiary urządzenia + łatwa instalacja
- ♣ Miękki chwyt wydruków
- ♣ Doskonale odporności mokre i suche
- ♣ Niezwykła ostrość szczegółów
- ♣ **Opatentowana technologia**

efi | REGGIANI



DRUKARKI - DOSTĘPNE MODELE

Model	Ilość głowic	Szerokość druku	Prędkość druku	Szerokość druku 180cm Prędkość liniowa
EFI Reggiani TERRA Silver	8	180 cm	do 190 m ² /h	105,6 mb/h
EFI Reggiani TERRA Gold	16	180 cm	do 325 m ² /h	180,6 mb/h
EFI Reggiani TERRA Platinum	od 16 do 24	180-240-340 cm	do 565 m ² /h	313,8 mb/h
EFI Reggiani TERRA Titan	32	180-240-340 cm	do 1020 m ² /h	566,7 mb/h

efi | REGGIANI

**POSTĘP PRO-
EKOLOGICZNY W
DZIEDZINIE MASZYN
WŁÓKIENNICZYCH**
CZĘŚĆ 2: PAROWANIE Druków
REAKTYWNYCH

PAROWNIK



2006
OPATENTOWANIE SUPERWET®

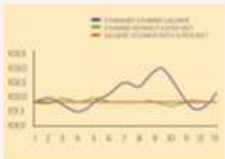
System, który zrewolucjonizował technologię parowania druków




SUPERWET®


Powietrze zmieszane z rozpyloną wodą kontroluje temperaturę procesu


Idealna waporyzacja,
Stała wilgotność
Stabilna, stała temperatura





Błask
Intensywność
Trwałość koloru





OD 2023 MOŻLIWOŚĆ DALSZEJ REDUKCJI ŻUŻYCIA PARY

2023
TRZY NOWE PATENTY

DWA PATENTY DOTYCZĄ DALSZEJ
REDUKCJI ŻUŻYCIA PARY!

SZCZEGÓŁY ZOSTANĄ UJAWNIONE NA TARGACH ITMA 2023

Hall 14 Stand A205





CHRONOFLOW



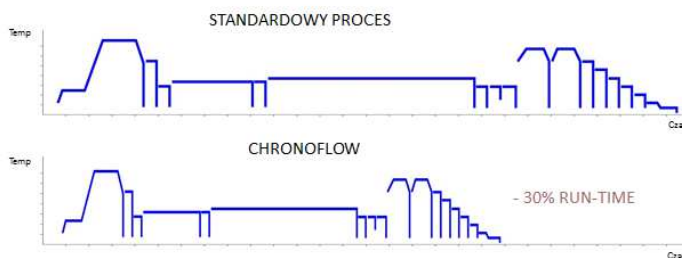
DO 30% REDUKCJI CZASU TRWANIA PROCESU

DOSKONAŁA RÓWNOMIERNOŚĆ WYBARWIEŃ

SZEROKI ZAKRES MATERIAŁÓW

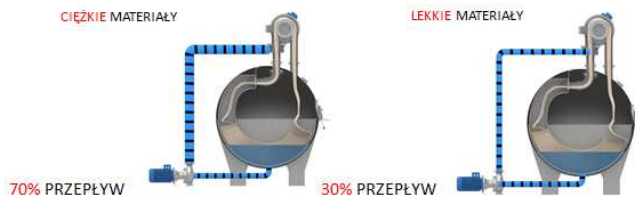
ŁATWA OBSŁUGA

OSZCZĘDNOŚĆ CZASU = OSZCZĘDNOŚĆ ENERGII



CYRKULACJA KĄPIELI

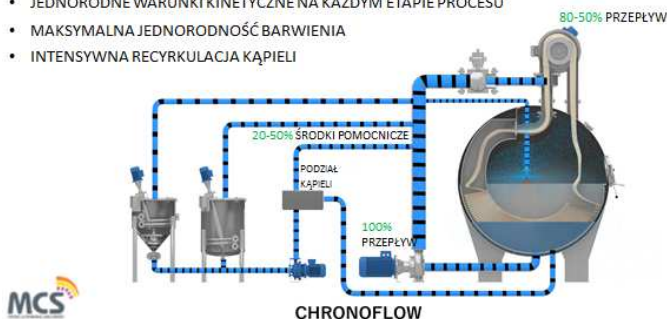
ROZWIĄZANIE KONWENCJONALNE



RÓŻNE WARUNKI CYRKULACJI KĄPIELI

CYRKULACJA KĄPIELI

- INTENSYWNY OBIEG KĄPIELI
- JEDNORODNE WARUNKI KINETYCZNE NA KAŻDYM ETAPIE PROCESU
- MAKSYMALNA JEDNORODNOŚĆ BARWIENIA
- INTENSYWNA RECYKULACJA KĄPIELI



OBIEG PASMA



- WYSOKA PRĘDKOŚĆ
- ELIMINACJA POŚLIZGU MATERIAŁU
- ELIMINACJA ZATARC I USZKODZEŃ



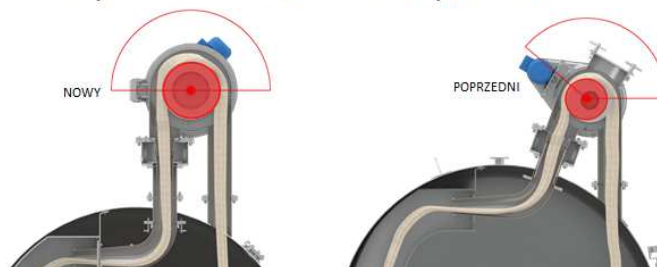
OBIEG PASMA



WIĘKSZA ŚREDNICA HASPŁA DN 370mm (w poprzednich rozwiązaniach 270mm)

WIĘKSZY KĄT OPASANIA 180° (w starych rozwiązaniach 160°)

BEZNAPIĘCZOWY UKŁADACZ - ELIMINACJA RYZYKA SPLĄTANIA MATERIAŁU



OBIEG PASMA

NOWA KONSTRUKCJA DYSZY

- DYSZA STAŁA - WYMIENNA 108, 129 lub 140 mm
- ŁATWA I SZYBKA WYMIANA DYSZY



ULTRA SZYBKE DOZOWANIE SOLI I ŚRODKÓW POMOCNICZYCH

SKRÓCENIE CZASU ROZPUSZCZANIA SOLI, SODY I ŚRODKÓW POMOCNICZYCH BEZ RYZYKA ZATKANIA PRZEWODÓW

- REDUKCJI CZASU DOZOWANIA SOLI O 75%
- REDUKCJI CZASU DOZOWANIA ŚRODKÓW POMOCNICZYCH O 30%



NOWEJ GENERACJI WYMIENNIK CIEPŁA

SKRÓCENIE CZASU GRZANIA I STUDZENIA



ODZYSK CIEPŁA

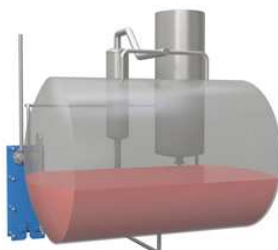
ODZYSK CIEPŁA Z KĄPIELI SPUSTOWEJ DZIĘKI ZAINSTALOWANIU DODATKOWEGO WYMIENNIKA CIEPŁA

OSZCZĘDNOŚĆ - 45% ZUŻYCIA PARY



ODZYSK CIEPŁA

MOŻLIWOŚĆ SPUSTU KĄPIELI DO PLECAKA



ODZYSK CIEPŁA

NAPELNIANIE Z NATYCHMIASTOWYM GRZANIEM



WIEŻA

ŁATWA KONSERWACJA
CAŁKOWITA DOSTĘPNOŚĆ



WIEŻA

SZYBKA I ŁATWA WYMIANA GUM



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ



Hall 11 Stand C 101



Hall 14 Stand A205



Hall 7 Stand C101



Oczyszczanie ścieków i odzysk wody ze ścieków włókienniczych zawierających związki miedzi.

Martyna Gloc^{a,b*}

Iwona Kucińska-Król^b

Katarzyna Paździor^a

Renata Żylla^b

a) Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, ul. Wólczańska 213, 93-005, Łódź.

b) Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny, Centrum Gospodarki o Obiegu Zamkniętym, ul. Brzezińska 5/15 92-103, Łódź.

Metale ciężkie w środowisku

Wzrost liczby ludności na świecie, ekspansja przemysłu, a także wiele innych czynników wpływa na nieustannie pogarszający się stan Ziemi (Anand i in., 2018). Jednym z najbardziej dokuczliwych elementów skażenia środowiska jest wzrastający poziom stężenia metali ciężkich, który stanowi poważne zagrożenie dla organizmów żywych (Romanowska-Duda, 2015). Identyfikacja zawartości metali ciężkich stanowi istotne kryterium w ocenie stanu ekologicznego środowiska (Jasiewicz i in., 2004). Zanieczyszczenie metalami ciężkimi dotyczy różnych obszarów środowiska m.in. powietrza, gleby czy wód powierzchniowych (Romanowska-Duda, 2015). Zróżnicowane stężenie zanieczyszczenia metalami ciężkimi wynika ze sposobu, w jaki trafiają one do środowiska. Metale ciężkie obecne w naszym otoczeniu pochodzą głównie z przemysłu. Gazy przemysłowe, składowiska odpadów, ścieki, nawożenie gleb oraz transport należą do najpopularniejszych źródeł pozostawiających uciążliwy ślad na naszym środowisku (Romanowska-Duda, 2015, Jasiewicz i in., 2004).

Wpływ metali ciężkich na środowisko jest zależny od wielu czynników m.in. od rodzaju pierwiastka, dawki, postaci chemicznej, a nawet obecnego stanu zdrowia organizmu, na który wpływa (Kabata-Pendias i in., 1999).

Jednym z pierwiastków należących do grupy metali ciężkich jest miedź (Cu). Miedź jest pierwiastkiem powszechnie występującym na Ziemi. Jest obecna m.in. w składzie skorupy ziemskiej oraz roślinach, które często stanowią składniki odżywcze dla organizmów żywych np. nasiona słonecznika, orzechy, kakao (Thomas i in., 2014). Jej niedobór w organizmie może prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych. Jednocześnie w nadmiarze, Cu wykazuje właściwości toksyczne, które również wiążą się z utratą zdrowia lub życia. Ze względu na toksyczny charakter miedzi oraz innych metali ciężkich, a także zagrożenia jakie tworzy ich obecność w środowisku, określono dopuszczalne dawki m.in. w składnikach w środkach spożywczych (Dz.U. nr 1881/2006), w wodzie przeznaczonej do spożycia (Dz.U. z dnia 7 grudnia 2017)

, w komunalnych osadach ściekowych (Dz.U. z dnia 6 lutego 2015), a także w ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych i gleby (Dz.U. z dnia 12 lipca 2019).

W wodach powierzchniowych nie występują naturalnie wysokie stężenia miedzi. Wzrost stężenia miedzi w ciekach wodnych spowodowany jest działaniem antropogenicznym. Jej głównym źródłem jest odprowadzenie ścieków generowanych przez przemysł m.in. metalurgiczny, maszynowy, chemiczny, wydobywczy oraz włókienniczy (Thomas i in., 2014).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra gospodarki morskiej i żeglugi śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 roku stężenie miedzi w ściekach odprowadzanych do środowiska nie może przekraczać 0,1 mgCu/L dla ścieków generowanych przez przemysł ceramiczny oraz 0,5 mgCu/L dla pozostałych strumieni ścieków (Dz.U. z dnia 12 lipca 2019).

Ścieki włókiennicze zawierające związki miedzi

Charakterystyczną cechą ścieków włókienniczych jest duże stężenie substancji chemicznych. Należą do nich różnego rodzaju barwniki, sole oraz organiczne i nieorganiczne środki pomocnicze np. kwasy, spoiwa, zagęstniki (Carvalho i in., 2022; Jędrzejczak i Wojciechowski, 2016). Na światowym rynku dostępnych jest ponad 100 000 rodzajów barwników (Carvalho i in., 2022), z których część zawiera miedź bądź jej związki.

Dokładny skład ścieków jest ściśle powiązany z określonym procesem włókienniczym z jakiego pochodzi generowany strumień. W zależności od rodzaju stosowanego włókna (naturalne, syntetyczne), stosuje się różne środki chemiczne, barwniki i warunki prowadzenia procesu. Tak więc nie można wyodrębnić uniwersalnego składu ścieków włókienniczych. (Jędrzejczak i Wojciechowski, 2016).

Jednym z przykładów specyficznego procesu włókienniczego generującego ścieki zawierające miedź i jej związki jest proces napawania włókien miedzią. Taki proces prowadzony jest w Dziale Produkcji Doświadczalnej Sieci Badawczej Łukasiewicz - Łódzkiego Instytutu Technologicznego (Ł-LIT). Dział ten zajmuje się produkcją włókniny specjalistycznego przeznaczenia, wykorzystywanej przy wytwarzaniu kabli energetycznych.

Włókna przed igłowaniem poddane są procesowi miedziowania. Proces ten prowadzi do wytworzenia kilku strumieni ścieków o różnym składzie (m.in. w zakresie zawartości jonów miedzi).

W **Tabeli 1** przedstawiono wyniki zawartości miedzi dla wybranych strumieni ścieków.

Tabela 1 Zawartość jonów miedzi w ściekach generowanych podczas procesu miedziowania.

Nazwa strumienia	Zawartość miedzi [mg Cu/L]
Proces napawania włókien	80,26
Płukanie po napawaniu	1,93
Pranie	94,82
Płukanie 1 po praniu	8,60
Płukanie 2 po praniu	3,38
Zmiękczenie	18,17

Na podstawie uzyskanych wyników zawartości miedzi można potwierdzić różnorodność strumieni generowanych podczas jednego procesu miedziowania włókien. Wytworzone strumienie znacznie różnią się od siebie parametrami. Oczyszczenie strumieni jest możliwe, dzięki zastosowaniu szeregu technologii oczyszczania wody i ścieków.

W literaturze można znaleźć wiele technologii oczyszczania ścieków włókienniczych zawierających miedź lub związki miedzi np. flotacja, adsorpcja, filtracja membranowa. Zwrócono uwagę również na zastosowanie technik biologicznego oczyszczania tego rodzaju ścieków. Jednakże nie znaleziono układu technologicznego do ścieków generowanych podczas tak specyficznego procesu jakim jest proces napawania włókien miedzią.

Zastosowanie technik biologicznego oczyszczania do ścieków zawierających związki miedzi.

Z doniesień literaturowych wynika, że w przeszłości wykorzystano techniki biologiczne do oczyszczenia ścieków zawierających miedź lub jej związki. Jednakże ścieki te znacznie różnią się od siebie pochodzeniem oraz składem. Głównie są to ścieki barwiarskie, w których za pochodzenie miedzi odpowiada barwnik lub środki pomocnicze (Baughman, 2001, 2000; Baughman i Perkins, 2001; Netzer i Crawford, 1983) albo ścieki pochodzące z przemysłu wydobywczego.

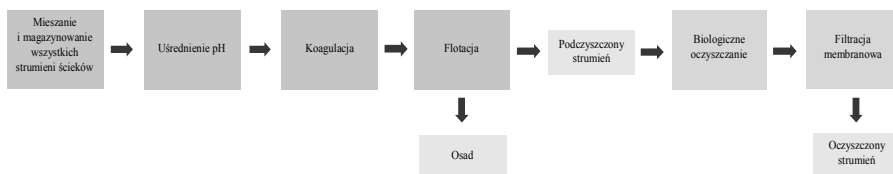
Dział Produkcji Ł-LIT generuje specyficzny strumień ścieków, który kierowany jest do podczyszczalni znajdującej się na terenie zakładu. Niestety podczyszczony strumień nie jest ponownie wykorzystywany. W obecnie egzystującym systemie podczyszczania ścieków dominują fizyko-chemiczne procesy oczyszczania (flotacja i koagulacja). W stosowanym systemie podczyszczania wyróżnić można 4 etapy przedstawione na **Rysunkach 1 i 2**. Należą do nich:

- mieszanie i magazynowanie;
- uśrednienie pH;
- koagulacja;
- flotacja.

Podczyszczone ścieki spełniają dopuszczalne wymagania w zakresie stężeń zanieczyszczeń umożliwiające skierowanie ich do miejskiej oczyszczalni ścieków. Jednakże ponowne wykorzystanie wygenerowanego strumienia w procesie podczyszczania nie jest możliwe.

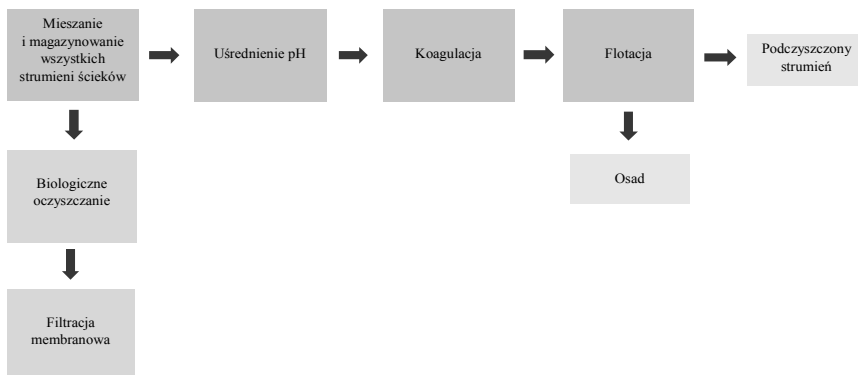
W przyszłości zakłada się zbadanie dwóch możliwości oczyszczenia strumieni pochodzących z procesu miedziowania, tak by mogły one zostać ponownie wykorzystane.

1. Podczyszczony strumień pochodzący z aktualnie istniejącego systemu oczyszczania zostanie przekierowany do dwóch bioreaktorów z zewnętrznym modułem membranowym zapewniającym dokładane oczyszczenie strumienia. Zakłada się, że oczyszczony strumień będzie spełniał wymagania, a obieg wody procesowej zostanie zamknięty (**Rysunek 1**).



Rysunek 1. Schemat blokowy nowej technologii oczyszczania ścieków pochodzących z procesu miedziowania - wariant 1

2. Wybrane strumienie ścieków zostaną odłączone od aktualnie egzystującego systemu oczyszczania. Następnie zostaną przekierowane do dwóch bioreaktorów połączonych z zewnętrznym modułem membranowym zapewniającym dokładane oczyszczenie strumienia. Zakłada się, że oczyszczony strumień będzie spełniał wymagania, a obieg wody procesowej zostanie zamknięty (**Rysunek 2**).



Rysunek 2. Schemat blokowy nowej technologii oczyszczania ścieków pochodzących z procesu miedziowania - wariant 2

W nowej technologii oczyszczania biologicznego ścieków pochodzących z Działu Produkcji Ł-LIT przewidziano wykorzystanie dwóch bioreaktorów zraszanych z wypełnieniem na bazie odpadów włókienniczych. Wykorzystane zostaną reaktory typu Trickle Filters (TF). Są to bioreaktory, w których do hodowli mikroorganizmów wykorzystuje się złożo nieruchome (Błaszczuk, 2019), które umożliwi oczyszczenie ok. 1 m³ ścieków na dobę. W celu zapewnienia wysokiej jakości wody w ostatnim etapie zostanie wykorzystany zewnętrzny moduł membranowy umożliwiający zamknięcie cyklu wody procesowej.

Aktualnie do najpopularniejszych wypełnień na rynku należą kształtki wykonane z tworzyw sztucznych np. z polichlorku winylu (PVC). Jednakże poszukuje się również wydajnych wypełnień na bazie materiałów odpadowych lub materiałów pochodzenia naturalnego. Dotychczas do wykonania elementów wypełnienia bioreaktorów wykorzystano m.in. opony (Derakhshan i in., 2017b, 2017a), materiały opakowaniowe (Huan i in., 2021), tkaninę bawełnianą (Husein i in., 2019), słomę (Guo, 2019; Huan i in., 2021; Shahryari i in., 2020), drewno (Huan i in., 2021) oraz nasiona Arjuna (Goswami i in., 2020).

W proponowanym procesie biologicznego oczyszczania ścieków pochodzących z miedziowania planuje się zastosować kształtki wykonane z włókienniczych materiałów odpadowych. Wytworzone elementy pełnić będą funkcję stelażu pod wytworzenie się warstwy błony biologicznej (biofilmu). Biofilm tworzy jedno- lub kilkuwarstwowa struktura mikroorganizmów przytwierdzona do powierzchni wytworzonych elementów za pomocą oddziaływań różnej natury. Rosnąca biomasa mikroorganizmów jest odpowiedzialna za oczyszczenie wprowadzanego strumienia (Błaszczuk, 2019).

Na podstawie analizy danych literaturowych można stwierdzić, iż podejmowane są pojedyncze próby wykorzystania odpadów włókienniczych na bazie włókien naturalnych jako potencjalnego wypełnienia bioreaktora (Husein i in., 2019). Nie znaleziono jednak informacji o zastosowaniu odpadów włókienniczych z włókien sztucznych, bądź mieszanych, które również stanowią duże obciążenie dla środowiska.

Wykonanie elementów konstrukcyjnych bioreaktora z wykorzystaniem odpadów włókienniczych

Sprawdzono możliwość wykorzystania odpadowych materiałów włókienniczych do wytworzenia elementów wypełnienia komory bioreaktora. Do wytworzenia kształtek zastosowano odpady włókien poliestrowych (PES) o przeznaczeniu na rolety okienne. Odpady zostały pocięte, a następnie rozdrobnione za pomocą młyna będącego na stanie Centrum Włókiennictwa Ł-ŁIT. W procesie rozdrabniania zastosowano sito o najdrobniejszych oczkach. Otrzymano różne cząstki o rozmiarach rzędu 3 mm i mniejszych.

Odpady zostały wymieszane z wybranym spoiwem, a następnie mechanicznie połączone w kształtki o wymiarach: $d=3,5\text{cm}$, $h=1,5\text{cm}$ (**Rysunek 3**).

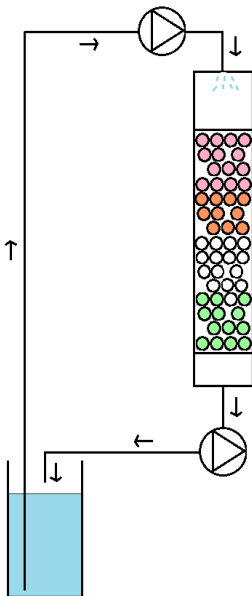


Rysunek 3. Zdjęcie kształtki na bazie odpadów włókienniczych

Wytworzone elementy zostały wypłukane wodą wodociągową w celu usunięcia niesieciowanych związków.

Określenie potencjału wykorzystania wytworzonych elementów w procesie biologicznego oczyszczania ścieków.

Elementy wypełniające umieszczono w bioreaktorze typu TF, przedstawionym na **Rysunkach 4 i 5**.



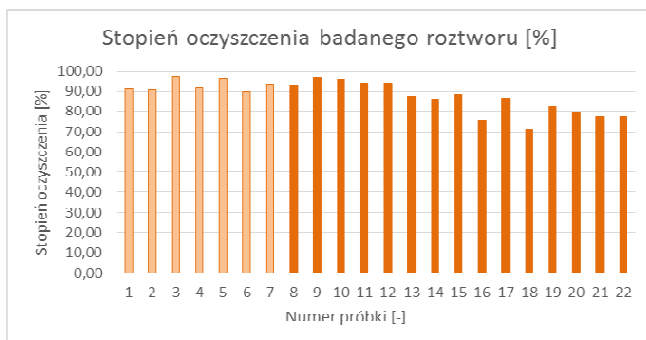
Rysunek 4. Schemat działania zastosowanego układu biologicznego oczyszczania

Rysunek 5. Zdjęcie wypełnionego bioreaktora

W celu przyspieszenia procesu formowania się biofilmu w kolumnie bioreaktora umieszczono osad nadmierny pochodzący z oczyszczalni ścieków w Rzgowie. Kolumnę bioreaktora stanowiła szklana rura długości 84 cm i średnicy 15 cm wypełniona proponowanym wariantem wypełnienia (**Rysunek 5**). Pojemność reaktora zawierającego wypełnienie wynosiła ok. 10 L (do linii wypełnienia kolumny bioreaktora). Całkowita powierzchnia wypełnienia została wyznaczona na podstawie powierzchni właściwej pojedynczych elementów i wynosiła ok. 0,986 m².

Podczas procesu wykorzystano ścieki modelowe przygotowane zgodnie z normą PN-C-04550-10:1972. Ciecz krążyła w układzie zamkniętym przez wyznaczony okres czasu: 24h. Aby określić skuteczność oczyszczania wprowadzanego strumienia badano parametr Chemicznego Zapotrzebowania na Tlen (ChZT). Na podstawie otrzymanych wyników ChZT (roztworu

zasilającego oraz strumienia wyjściowego) obliczono stopień oczyszczenia wprowadzanego strumienia (**Rysunek 6**).



Rysunek 6. Wykres przedstawiający stopień oczyszczenia roztworu zasilającego

Proces prowadzono miesiąc. W trakcie procesu zwiększono stężenie roztworu zasilającego z 2-krotnego (jasny zielony) na 2,5-krotne (ciemny zielony). Skuteczność oczyszczenia wynosiła 71-98%. Początkowo stopień oczyszczenia wynosił powyżej 90%, obserwowalny spadek wartości do 70% spowodowany był czynnikami nie podlegającymi analizie. Oznacza to, że wytworzone elementy na bazie odpadów wykazują potencjał jako podłoże pod wytworzenie biofilmu.

Bibliografia

- Anand, A., Unnikrishnan, B., Mao, J.-Y., Lin, H.-J., Huang, C.-C., 2018. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review. *Desalination* 429, 119–133. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.012>
- Baughman, G.L., 2001. Fate of copper in copper-complexed dyes during biological waste treatment III. *Dye. Pigment.* 48, 179–186. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(00\)00103-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(00)00103-0)
- Baughman, G.L., 2000. Fate of copper in copperized reactive dyes during activated sludge waste treatment. *Text. Chem. Color. Am. Dyest. Report.* 32, 48–53.
- Baughman, G.L., Perkins, W.S., 2001. Observations on copper in textile wastewater. *AATCC Mag.* 1, 32–33.
- Błaszczak Mieczysław K., 2019. *Biologiczne aspekty oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo naukowe PWN SA, Warszawa 2019, str. 68-107.
- Carvalho, M.G.P., Marcelino, D.M.S., Menezes, O., Foresti, E., Damianovic, M.H.Z., Kato, M.T., Florêncio, L., Gavazza, S., 2022. The influence of sulphate on the treatment of azo dye-containing wastewater in an anaerobic microaerobic compartmentalized fixed bed bioreactor. *Can. J. Chem. Eng.* 100, 885–892. <https://doi.org/10.1002/cjce.24154>
- Derakhshan, Z., Ghaneian, M.T., Mahvi, A.H., Oliveri Conti, G., Faramarjian, M., Dehghani, M., Ferrante, M., 2017a. A new recycling technique for the waste tires reuse. *Environ. Res.* 158, 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.07.003>
- Derakhshan, Z., Hassan Ehrampoush, M., Faramarjian, M., Taghi Ghaneian, M., Mahvi, A.H., 2017b. Waste tire chunks as a novel packing media in a fixed bed sequence batch reactors: volumetric removal modeling. *Desalin. WATER Treat.* 64, 40–47.

- <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20180>
- Goswami, M., Chaturvedi, P., Kumar Sonwani, R., Dutta Gupta, A., Rani Singhania, R., Shekher Giri, B., Nath Rai, B., Singh, H., Yadav, S., Sharan Singh, R., 2020. Application of Arjuna (*Terminalia arjuna*) seed biochar in hybrid treatment system for the bioremediation of Congo red dye. *Bioresour. Technol.* 307, 123203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123203>
- Guo, J., 2019. Enhancing Biological Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using *Bacillus subtilis* Inoculated Rice Straw. *J. Environ. Eng.* 145. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001478](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001478)
- Huan, C., Lyu, Q., Tong, X., Li, H., Zeng, Y., Liu, Y., Jiang, X., Ji, G., Xu, L., Yan, Z., 2021. Analyses of deodorization performance of mixotrophic biotrickling filter reactor using different industrial and agricultural wastes as packing material. *J. Hazard. Mater.* 420, 126608. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126608>
- Husein, M., Zhao, R.-J., Zhu, H.-D., Xu, C., Yang, S., Abomohra, A.E.-F., Kaba, P., Yang, Q.-Z., 2019. Assessing the performance of modified waste cotton cloth (MWCC) installed in a biological contact reactor as a biofilm carrier used for domestic wastewater treatment. *SN Appl. Sci.* 1, 1391. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1414-3>
- Netzer, A., Crawford, D.L., 1983. Fate of heavy metals during biological and physical-chemical wastewater treatment. ss. 389–392.
- Jasiewicz Czesława, Antoniewicz Jacek, 2004. Ocena zanieczyszczenia miedzią i niklem gleb oraz jęczmienia w północno-wschodniej części województwa śląskiego. *Roczniki gleboznawcze Tom LV nr 4, Warszawa 2004:* 31-37.
- Jędrzejczak, M., Wojciechowski, K., 2016. Skuteczność oczyszczania ścieków farbiarskich. *Chemik* 70, 150–157.
- Kabata-Pendias, Pendias, 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999, str. 111-112.
- Romanowska-Duda Z., 2015. Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego. Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 1881/2006 określające dokładne proporcje niektórych składników w środkach spożywczych.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.
- Shahryari, Z., Fazelipour, M.H., Shaabani, M.S., Ghasemi, Y., 2020. Production of Fungal Phytase in an Innovative Trickle Bed Bioreactor. *Waste and Biomass Valorization* 11, 3273–3280. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00642-9>
- Thomas Maciej, Białecka Barbara, Zdebik Dariusz, 2014. Źródła jonów miedzi i wybrane sposoby ich usuwania ze ścieków pochodzących z produkcji płytek drukowanych. *Inżynieria Ekologiczna* nr 37, maj 2014, DOI:10.129122081139X.15

Oznakowanie wyrobów tekstylnych

Piotr Kantor

Agnieszka Pietrzak

Lukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny

Dział Certyfikacji Wyrobów Tekstylnych i Skórzanych Textil-Cert

Oznakowanie na wyrobach jest informacją przekazywaną przez producenta dla odbiorcy. Informacje te mogą dotyczyć różnych aspektów, ale najczęściej dotyczą bezpieczeństwa użytkowania i jakości wyrobu. Trzecim rodzajem oznakowania, coraz częściej stosowanym, jest informacja dotyczące aspektów ekologicznych.

Bezpieczeństwo użytkowania jest podstawową zasadą jaka obowiązuje przy wprowadzaniu produktów do obrotu. Dotyczy to wszystkich produktów, w tym również włókienniczych.

„Poziom” bezpieczeństwa zależy od zastosowania /przeznaczenia wyrobu i jest regulowany przez różnego rodzaju przepisy prawa.

Przepisy prawa, zarówno europejskie jak i krajowe, obok określenia wymagań dotyczących bezpieczeństwa (rodzaju zagrożenia, dopuszczalnych wartości itd.) mogą podawać również sposób potwierdzenia, że wyrób jest bezpieczny oraz sposób oznakowania / informowania odbiorcy o spełnieniu wymagań prawnych.

Koncentrując się tylko na wyrobach włókienniczych, należy wziąć pod uwagę przepisy szczegółowe wynikające z przeznaczenia/zastosowania tekstyliów oraz przepisy ogólne dotyczące wszystkich tekstyliów.

Przepisy szczegółowe to te, które dotyczą odzieży ochronnej, zabawek, wyrobów budowlanych, wyrobów medycznych. Wynikają one z przepisów europejskich dotyczących oceny zgodności i jednoznacznie podają wymagania bezpieczeństwa, sposobu potwierdzenia zgodności, oznakowania wyrobu (oznakowanie CE) oraz informacji podawanej odbiorcy. Bez spełnienia tych wymagań producent/importer nie może wprowadzić wyrobu do obrotu. Wszystkie wyroby muszą być oznakowane znakiem CE, który jest potwierdzeniem / deklaracją, że została przeprowadzona ocena zgodności, a wyrób spełnia wymagania zasadnicze określone w Rozporządzeniach UE i/lub normach zharmonizowanych. Dodatkowo do wyrobu powinna być dołączona informacja o sposobie użytkowania i ewentualnych zagrożeniach.

Na przykładzie odzieży ochronnej.

Rozporządzenie (Parlamentu Europejskiego i Rady(UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej określa:

- wymagania zasadnicze dotyczące bezpieczeństwa jakie muszą być spełnione, w zależności od rodzaju zagrożenia. Podaje jednocześnie, że wymagania zasadnicze są spełnione, gdy spełnione są wymagania odpowiednich norm zharmonizowanych;
- sposób potwierdzenia – oceny zgodności jaka musi być przeprowadzona w zależności od przeznaczenia i kategorii zagrożeń;
Ocenę zgodności może przeprowadzić sam producent (dla odzieży ochronnej kategorii I) lub jednostka notyfikowana (dla odzieży kategorii II i III). W tym przypadku mowa o badaniu typu UE (zwanym potocznie certyfikacją obowiązkową) zakończonym wydaniem stosownego certyfikatu.
- sposób oznakowania wyrobu i zawartość informacji jaka musi być przekazana użytkownikowi. W połączeniu z wymaganiami podanymi w normach zharmonizowanych sposób oznakowania wyrobu (oznakowanie CE, piktogramy o rodzajach zagrożeń) i zawartości informacji (instrukcji użytkowania) jest jednoznaczny i bardzo szczegółowy.

Innym rodzajem przepisów prawnych dotyczących bezpieczeństwa jest Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Nie odnosi się ono bezpośrednio do wyrobów tekstylnych, jednakże pośrednio określa wymagania dotyczące zakazu stosowania lub maksymalnej zawartości substancji szkodliwych dla zdrowia w tekstyliach.

Rozporządzenie REACH nie zawiera ani sposobu w jaki należy potwierdzić, że jego wymagania są spełnione, ani rodzaju oznakowania wyrobu / informacji dołączanej do wyrobu. Dlatego stanowi pewną trudność dla producentów, którzy bardzo często w tym zakresie korzystają z usług wyspecjalizowanych jednostek mogących przeprowadzić proces zgodności zakończony wydaniem certyfikatu upoważniającego do oznakowania wyrobu odpowiednim znakiem. Jest to tak zwana certyfikacja dobrowolna.

Przykładem takiej certyfikacji jest certyfikacja na znak Oeko-Tex® Standard 100.

Uwzględniając wymagania m.in. Rozporządzenia REACH opracowano wymagania dla wyrobów włókienniczych lub wyrobów, w których tekstylia są wykorzystywane. Określono również jednoznaczną procedurę certyfikacji obejmującą ocenę wyrobu, badania wyrobu lub próbek oraz zasady stosowania znaku i powoływania się na certyfikat.

Wymagania OEKO-TEX® Standard 100 odnoszą się do szeregu zakazanych lub uznanych za szkodliwe substancji chemicznych, podając maksymalną zawartość jaka może być zastosowana w wyrobie.

W procesie certyfikacji i badaniach wyrobu bardzo ważną rolę odgrywa tzw. zasada modułowości. Polega ona na tym, że wyroby zgłoszone do certyfikacji, które są wykonane z surowców posiadających certyfikat OEKO-TEX® Standard 100 nie muszą być badane lub badane są tylko w minimalnym zakresie. Nie ma to zastosowania, gdy wyrób jest wykonany z surowców certyfikowanych i jest poddawany jakiegokolwiek obróbce chemicznej lub mogącej zmieniać właściwości wyrobu. Takim przykładem może być torba wykonana z certyfikowanej tkaniny, na którą nanoszony jest druk reklamowy lub wkład do materaca wykonany z certyfikowanych pianek poliuretanowych, które są klejone. W takim przypadku wykonywane są tylko badania związane z procesem drukowania i klejenia.

OEKO-TEX® określił również jednoznaczne zasady stosowania znaku i posługiwania się certyfikatem. Każdy certyfikat i znak ma niepowtarzalny numer będący częścią znaku. Certyfikat i znak może być stosowany tylko w odniesieniu do wyrobu objętego certyfikatem (zgodnego z opisem na certyfikacie). Nie można stosować znaku na wyrobach lub w reklamie wyrobów, które nie mają certyfikatu, nawet w przypadku, gdy wykonany jest w całości z certyfikowanych surowców. Przykładem takim mogą być wyroby pościelowe (poduszki) wykonane z certyfikowanych tkanin, wypełnienia, nici, wszywek, zamków błyskawicznych. Znak OEKO-TEX® Standard 100 może być stosowany tylko wtedy, gdy zostanie wydany certyfikat (z oddzielnym numerem) „dla poduszki” wykonanej z wymienionych surowców.

Znak OEKO-TEX Standard 100 jest najstarszym i najbardziej rozpoznawalnym znakiem „ekologicznym” w Europie. Jednakże należy podkreślić, że odnosi się tylko do wyrobu i jego właściwości „humanoekologicznych”. Nie odnosi się do środków chemicznych (barwników, środków pomocniczych) stosowanych w przemyśle włókienniczym. Nie uwzględnia również aspektów związanych z produkcją, zarządzaniem środowiskiem, BHP itd. Powyższe są przedmiotem innych certyfikacji, odpowiednio OEKO-Passport i OEKO-TEX® STeP.

Z punktu widzenia certyfikacji wyrobu istotna może być certyfikacja OEKO-Passport, która obejmuje środki chemiczne stosowane do produkcji certyfikowanych wyrobów (barwniki, środki pomocnicze, kleje...). Certyfikat taki jest wydawany na podstawie badań i potwierdza, że w przypadku zastosowania takiego środka (zgodnie z procedurą technologiczną) wyrób końcowy spełni wymagania OEKO-TEX® Standard 100.

Odrębnym wymaganiem prawnym dotyczącym wyrobów włókienniczych jest Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) NR 1007/2011z dnia 27 września 2011 r. w sprawie nazewnictwa włókien tekstylnych oraz etykietowania i oznakowywania składu surowcowego wyrobów włókienniczych.

Z punktu widzenia producenta najważniejsze jest wymaganie dotyczące podawania składu surowcowego na wszystkich wyrobach włókienniczych (z nielicznymi wyjątkami).

Wymaganie to nie jest związane z bezpieczeństwem użytkowania wyrobu, wynika raczej z przepisów celnych umożliwiających naliczenie odpowiedniej stawki celnej. Niemniej jednak informacja o składzie surowcowym jest bardzo ważna dla wielu świadomych klientów, umożliwiając im np. wybór właściwego ubrania oraz odpowiednie użytkowanie wyrobu.

Podsumowując powyższą część należy stwierdzić, że:

- w odniesieniu do odzieży ochronnej, zabawek, wyrobów budowlanych (wykładziny podłogowe, geotekstyli), wyrobów medycznych przepisy prawne określają wymagania dotyczące bezpieczeństwa użytkowania, podają sposób potwierdzenia spełnienia tych wymagań i zawartość oznakowania (CE) i informacji przekazanej użytkownikowi,
- dla wszystkich wyrobów włókienniczych obowiązują wymagania wynikające z rozporządzenia REACH, jednakże nie zawierają one sposobu potwierdzenia spełnienia tych wymagań i sposobu oznakowania,
- dla wszystkich tekstyliów istnieje obowiązek podawania składu surowcowego.

Oprócz powyższych oznakowań i informacji wynikających z przepisów prawa producent może dołączyć do wyrobu inne informacje. Najczęściej dotyczy to podawania sposobu konserwacji i innych właściwości gotowego wyrobu. Podawane są np. informacje o właściwościach antyalergicznym, plamoodpornym wyrobu, poziomy wodoszczelności (dla odzieży turystycznej) itd. Nie są one obowiązkowe. Bardzo często wynika to z chęci zareklamowania wyrobu, podania jego „lepszyc” właściwości. Należy jednak pamiętać, że każda informacja zamieszczona na wyrobie jest deklaracją producenta i może stanowić podstawę do reklamacji i zwrotu wyrobu. Dlatego bardzo ważne jest, aby wszystkie tego typu informacje były poparte np. badaniami, certyfikatami, deklaracjami dostawców surowców.

Odporność na światło barwników reaktywnych na kationizowanej celulozie

The Light Fastness of the Reactive Dyes on Cationised Cellulose

¹S. Prus, ¹P. Kulpiński, ¹E. Matyjas-Zgondek, ²J. Rutowicz, ³K. Wojciechowski,

¹Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych, Politechnika Łódzka

²Sieć Badawcza Łukasiewicz, Łódzki Instytut Technologiczny ³Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Łódzka

Streszczenie

Konwencjonalne barwienie celulozy barwnikami reaktywnymi wymaga użycia ogromnych ilości elektrolitów i zasad oraz temperatury w zakresie 60-90 °C. Stosując powyższe warunki tworzy się trwałe wiązanie kowalencyjne pomiędzy grupą reaktywną barwnika a grupą hydroksylową celulozy. Kationizacja celulozy pozwala na prowadzenie barwienia bez elektrolitów i zasad nawet w temperaturze pokojowej. Barwnik, w zależności od użytego modyfikatora kationowego, może stworzyć tylko wiązanie jonowe pomiędzy grupą sulfonową barwnika a grupą czwartorzędową modyfikatora lub też wiązanie kowalencyjne pomiędzy grupą reaktywną barwnika a grupą hydroksylową modyfikatora. W tej pracy zbadano, jak na światłotrwałość wpływa rodzaj wiązania, jakim barwnik wiąże się z kationizowaną celulozą. Dotychczas takie badania nie były publikowane. Stwierdziliśmy, że odporność na światło wybarwień reaktywnych na celulozie kationizowanej była mniejsza w porównaniu z celulożą nekationizowaną i zależy od rodzaju zastosowanego modyfikatora: chlorku chlorocholiny, chlorku 3-chloro-2-hydroksypropylotrimetyloamoniowego i kopolimeru [(chlorometylo)oksiran + 1H-imidazolu]. Przeanalizowano zmiany gęstości elektronowej wiązań jonowych między grupą czwartorzędową modyfikowanej celulozy a grupą sulfonową barwników reaktywnych w zależności od procesu blaknięcia.

Abstract

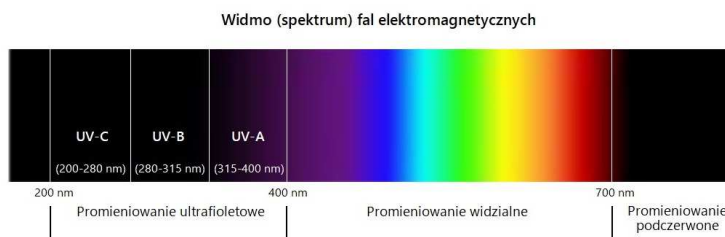
Conventional dyeing of cellulose with reactive dyes requires the use of huge quantities of electrolytes and alkalis and the temperature between 60-90 °C. Using the above conditions a stable covalent bond is formed between the reactive group of the dye and the hydroxyl group of cellulose. Cationisation of cellulose allows to carry out dyeing without electrolytes and alkalis even at room temperature. The dye, depending on the cationic modifier used, can form only ionic bond between sulfonic group of the dye and quaternary group of the modifier or also covalent bond between reactive group of the dye and hydroxyl group of the modifier. In this work we investigate how light fastness is affected by the type of bond with which the dye bound to the cationised cellulose. So far, such research has not been published. We found that the light fastness of the reactive dyeings on cationised cellulose was lower compared to non-cationised cellu-

lose and depends on the kind of modifier used: chlorocholine chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride and copolymer [(chloromethyl)oxirane+1H-Imidazole]. Density electron changes of ionic bonds between quaternary group of modified cellulose and sulfonic group of reactive dyes were analysed in relation to the fading process.

Wprowadzenie

Pierwszą rzeczą, którą dostrzegamy patrząc jako konsument na wyrób jest jego barwa. Barwne wyroby dają nam możliwość uniknięcia monotonii oraz zmęczenia wzroku poprzez zmniejszenie kontrastu pomiędzy czernią a bielą. Odporność na światło barwionych tekstyliów jest jedną z ważniejszych cech wyrobów gotowych.

Codziennie, zarówno organizmy żywe jak i materiały, narażone są na promieniowanie emitowane przez Słońce wszystkich trzech typów ultrafioletu: UV-A, UV-B i UV-C [1].



Rys. 1. Widmo fal elektromagnetycznych

Promieniowanie UV-C i UV-B jest jednak filtrowane i pochłaniane przez powłokę ozonową atmosfery. Do Ziemi więc w praktyce nie dociera; dotrzeć może jedynie część spektrum UV-B, która u ludzi powoduje wytrącanie się melatoniny i opaleniznę. Ponieważ promieniowanie UV-A i UV-B nie jest całkowicie pochłaniane przez ozon w atmosferze, dociera do powierzchni ziemi z energią fotonów 315-400 (kJ/mol), która przekracza energię pojedynczego wiązania węgiel-węgiel wynoszącą 335 (kJ/mol).

Wczesne prace z XIX wieku sugerowały, że usunięcie tlenu zapobiega fotobłaknięciu. Ten fakt został skryzystalizowany przez Gebharda w 1910 roku, który wykazał, że kolorowe tkaniny (prawdopodobnie bawełna barwiona barwnikami bezpośrednimi) pod próżnią nie ulegały fotobłaknięciu [2]. Z tych eksperymentów wywnioskowano, że fotobłaknięcie jest procesem oksydacyjnym. Chociaż Gebhard zdawał sobie sprawę, że zarówno światło UV, jak i światło widzialne były emitowane przez słońce, nie było jednak jasne, czy naczynia szklane użyte w tych badaniach były przezroczyste dla promieniowania UV, a zatem efekty promieniowania UV mogły zostać przeoczone. Jednak w 1924 roku Heerman wyraźnie wykazał że barwniki mogą łatwo ulegać fotodegradacji pod wpływem światła UV [3]. Usuwając promieniowanie UV, wykazano,

że blaknięcie jest powodowane zarówno przez światło widzialne, jak i UV, przy czym światło widzialne było dominującym czynnikiem w przypadku barwników azowych, a UV w przypadku ftalocyanin. Podobnie usuwając tlen, wykazano, że nie UV, a tlen ma kluczowe znaczenie dla blaknięcia pod wpływem światła widzialnego [4].

Oakes [5] wykazał, że 40% blaknięcia jest spowodowane przez promienie UV, kolejne 25% przez ciepło, a 25% przez normalne światło widzialne. Pozostałe 10% blaknięcia wynika ze sztucznego oświetlenia w pomieszczeniach, wilgoci i słabego zakotwiczenia barwnika.

Zjawisko płowienia kolorowych tekstyliów jest bardzo złożone i wpływa na wiele czynników, takich jak wiązanie barwnika z włóknem, budowa chemiczna barwnika i podłoża, jakość promieniowania oraz temperatura i wilgotność. Barwniki o większych rozmiarach zwykle potrzebują więcej czasu, aby zainicjować blaknięcie: jest odwrotnie proporcjonalne do promienia cząstki barwnika ze względu na efekt warstwy chemicznej [6]. Trwałe związanie z włóknem zapewnia współpłaszczyznowość cząsteczek barwnika. Bardziej kompaktowe włókno zatyka pory i nie przepuszcza tlenu ani wilgoci wewnątrz tkaniny, zapobiegając w ten sposób blaknięciu.

Stopień blaknięcia w krótkim czasie trudniej ocenić wizualnie w głębokim odcieniu niż w jasnym odcieniu, ponieważ wyższy procent barwnika jest niszczonej w porównaniu do całości w czasie [6,7]. Obecność zanieczyszczeń, niektóre z nich, które są niezbędne w procesie barwienia, takie jak np. retardery, środki dyspergujące itp., lub metale w strukturze włókna czy barwnika, sprzyja blaknięciu. Istotnym parametrem jest również całkowity czas ekspozycji, krótka ekspozycja daje barwionym tekstyliom wystarczająco dużo czasu na uwolnienie energii potrzebnej do powrotu do stanu wyjściowego.

Barwniki przyłączone do włókien wykazują półprzewodnictwo typu p i n a czas ich reakcji powinien być krótki; wyższej odporności na światło sprzyja wyższa energia aktywacji dla fotoprzewodnictwa [8]. Dla większej odporności na światło, barwnik musi posiadać stabilną strukturę aromatyczną, minimalną liczbę podwójnych wiązań lub reaktywnych podstawników [9]. Podstawniki elektronodonorowe, np. $-OH$, $-NH_2$, itd., przyspieszają, podczas gdy grupy akceptujące elektrony, np. Cl i Br, opóźniają blaknięcie [10].

Grubsze włókno blaknie wolniej z powodu niższego stosunku powierzchni zewnętrznej do objętości, co oznacza, że na powierzchni jest mniej barwnika; tempo blaknięcia będzie oczywiście wyższe w przypadku włókien płaskich i mikrowłókien.

Ważnym czynnikiem jest modyfikacja chemiczna włókna. Oczywiście jest, że trwała modyfikacja celulozy za pomocą różnych metod i środków modyfikujących prowadzi do wytwarzania nowych polimerów celulozy o zmienionych właściwościach w porównaniu z celulozą niemodyfikowaną. Dotyczy to zwłaszcza procesu kationizacji, w którym w zależności od zastosowane-

go modyfikatora nowy polimer celulozowy uzyskuje na swojej powierzchni częściowy lub całkowity ładunek dodatni i cechy podobne do włókien proteinowych.

Najpopularniejszym modyfikatorem celulozy jest nadal chlorek 3-chloro-2-hydroksypopylotrimetyloamoniowy (CHPTAC), który w procesie kationizacji reaguje z grupą hydroksylową celulozy na drodze eteryfikacji [11, 12].

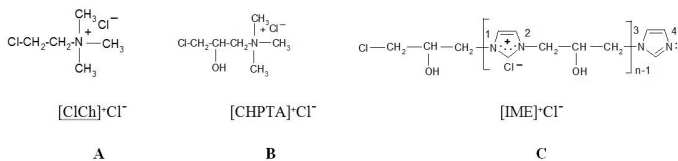
W ostatnich dziesięcioleciach opublikowano blisko tysiąc prac [13] na temat kationizacji włókien bawełny oraz barwienia, drukowania i wykańczania kationizowanej bawełny. Wiele z tych prac zawiera wyniki badań odporności wybarwień barwnikami reaktywnymi na pranie, tarcie i światło w porównaniu z metodami konwencjonalnymi.

W naszych wcześniejszych badaniach dotyczących mechanizmów barwienia kationizowanej celulozy [14, 15] przy zastosowaniu różnych modyfikatorów ustaliliśmy, że w specyficznych warunkach barwienia tzw. „eco-friendly” – bez elektrolitów, alkaliów i w temperaturze otoczenia, barwniki tworzą dwa rodzaje wiązań: jonowe – pomiędzy grupą sulfonową barwnika i grupą czwartorzędową modyfikatora i wiązanie kowalencyjne pomiędzy układem reaktywnym barwnika i grupą hydroksylową (nukleofilem) znajdującą się w łańcuchu modyfikatora. W metodach konwencjonalnych barwienia celulozy niemodyfikowanej wiązanie kowalencyjne tworzy się pomiędzy grupą reaktywną barwnika i grupą hydroksylową pierścienia glukopiranozowego w środowisku zasadowym.

W obecnej publikacji są prezentowane wyniki badań w zakresie odporności wybarwień na światło wyselekcjonowanymi barwnikami reaktywnymi, wykonanych metodą „eco-friendly”, na tkaninie bawełnianej, kationizowanej przy zastosowaniu trzech modyfikatorów, o budowie chemicznej, która pozwalała na uzyskanie różnych wiązań z barwnikami. Badania wykonano porównawczo z wybarwieniami tymi barwnikami, na celulozie niemodyfikowanej, uzyskanych metodami konwencjonalnymi rekomendowanymi przez producentów barwników. Wyniki badań eksperymentalnych naświetlania wybarwień zostały wsparte w końcowej ocenie obliczeniami wykonanymi kwantowo-chemiczną metodą PM3 i optymalizowaną metodą MM+ [16].

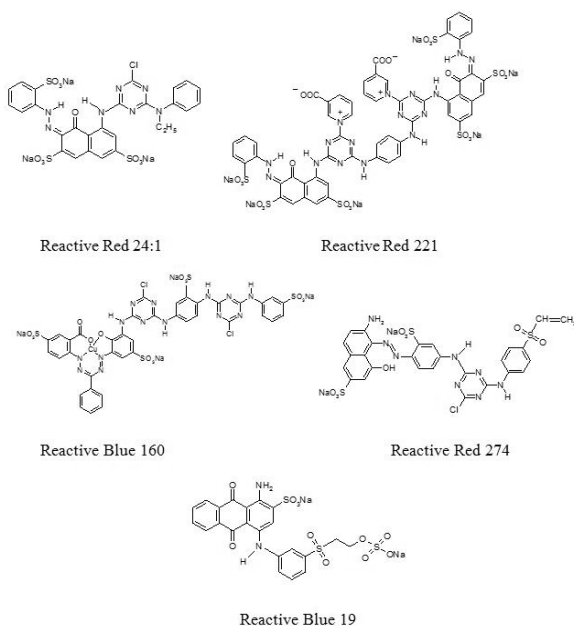
Badania eksperymentalne

Próbki niemodyfikowanej i kationizowanej bawełny barwionej wybranymi barwnikami reaktywnymi użytymi do eksperymentów naświetlania w niniejszej pracy zostały przygotowane zgodnie z recepturami naszych wcześniejszych prac badawczych [14, 15]. Zgodnie z powyższym 100% bielona tkanina bawełniana o splocie płóciennym i deklarowanej gramaturze 180 g/m² została zmodyfikowana trzema różnymi modyfikatorami kationowymi (A, B i C - rys. 2).



Rys. 2. Struktury chemiczne modyfikatorów

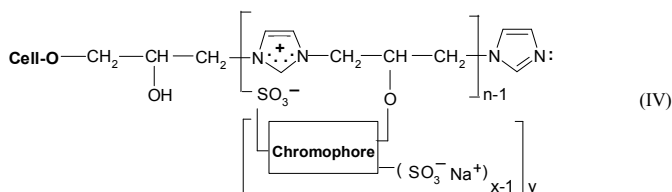
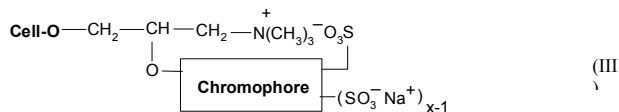
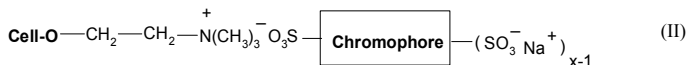
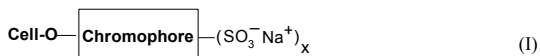
Proces barwienia wybranymi barwnikami reaktywnymi (rys. 3) próbek celulozy niemodyfikowanej prowadzono metodami konwencjonalnymi, zgodnie z recepturami zalecanymi przez producentów tych barwników [14], a próbki celulozy kationizowanej w warunkach ekologicznych (bez elektrolitów, alkaliów i w temperaturze pokojowej), stosując odpowiednio 1% owf (RR 221 lub RB 160) i 0,9% owf (RR 24:1 lub RR 274 lub RB 19) w celu uzyskania podobnej mocy barwy.



Rys. 3. Struktury chemiczne barwników

Tak przygotowane próbki posłużyły do badań doświadczalnych, mających na celu zbadanie odporności wybarwień na światło przez naświetlanie w tych samych warunkach. Wiązanie barwni-

ków reaktywnych z próbkami celulozy niemodyfikowanej i kationizowanej według naszych wcześniejszych prac [14, 15] przedstawiono na rys. 4.:



gdzie:

Chromophore = barwnik reaktywny: RR 24:1, RR 221, RR 274, RB 19 and RB 160,

x – liczba grup sulfonowych w cząsteczce barwnika,

y – liczba cząsteczek barwnika reaktywnego związanych kowalencyjnie ($y \leq n-1$),

n – stopień polimeryzacji

Rys. 4. Wiązania chemiczne pomiędzy barwnikami reaktywnymi celulozy niekationizowanej (I) i kationizowanej z: chlorkiem chlorocholiny (II), CHPTAC (III) and Texamin ECE New (IV)

Wybarwione próbki poddano ekspozycji na światło sztuczne przez 1, 2, 6, 12, 24 i 36 godzin (wg PN-EN ISO 105-B02:2014-11 Metoda 2). Próbki naświetlano w Q-SUN Xenon Test Chamber (Q-Lab Corporation, model XE-2). Zmianę barwy części pokrytej i odsłoniętej barwnych próbek mierzono spektrofotokolorymetrem Datacolor 400 (Datacolor, USA). Pomiar wykonywano przy zastosowaniu: okienka pomiarowego 9 mm, geometrii pomiarowej d/8, wyłączonej lustrzance cyfrowej, bez filtra UV, światło D 65 i kąt obserwatora 10°. Względną zmianę barwy analizowanych próbek po ekspozycji na światło obliczano zgodnie z równaniem:

$$\Delta R_{cf} = \frac{\left(\frac{R_{cf}}{S_0}\right) - \left(\frac{R_{cf}}{S_{t_j}}\right)}{\frac{R_{cf}}{S_0}} \times 100\%$$

gdzie:

ΔR_{cf} - względna zmiana barwy po naświetleniu,

$\frac{R_{cf}}{S_0}$ - wartości dla próbki przed naświetlaniem,

$\frac{R_{cf}}{S_{t_j}}$ - wartości dla próbek po naświetlaniu odpowiednio po 1, 2, 6, 12, 24 i 36 godzinach.

Tabela 1. Wyniki danych dotyczących napromieniowania kationizowanych próbek celulozy barwionych różnymi modyfikatorami w porównaniu z barwionymi próbkami niekationizowanymi ⁽¹⁾ Odporność na światło po 36 godzinach naświetlania według niebieskiej skali

Barwione próby	Próby naświetlane 1, 2, 6, 12, 24 i 36 godz.	Odporność na światło po 36 godz. ¹⁾	ΔR_{ref} po 36 godz. [%]	Wykresy zmian kolorów w czasie naświetlania
RR 24:1 Cell-OH		4	41.90	
RR 24:1 Cell-O-[Ch] ⁺ Cl ⁻		3-4	50.65	
RR 24:1 Cell-O-[HPTA] ⁺ Cl ⁻		4	30.90	
RR 24:1 Cell-O-[IME] ⁺ Cl ⁻		2-3	67.50	
RR 221 Cell-OH		4-5	29.85	
RR 221 Cell-O-[Ch] ⁺ Cl ⁻		3	55.86	
RR 221 Cell-O-[HPTA] ⁺ Cl ⁻		3-4	37.7	
RR 221 Cell-O-[IME] ⁺ Cl ⁻		2-3	75.54	
RR 274 Cell-OH		4-5	24.40	
RR 274 Cell-O-[Ch] ⁺ Cl ⁻		3-4	39.30	
RR 274 Cell-O-[HPTA] ⁺ Cl ⁻		4	40.60	
RR 274 Cell-O-[IME] ⁺ Cl ⁻		3	54.67	
RB 19 Cell-OH		3-4	28.60	
RB 19 Cell-O-[Ch] ⁺ Cl ⁻		3	52.81	
RB 19 Cell-O-[HPTA] ⁺ Cl ⁻		3	48.64	
RB 19 Cell-O-[IME] ⁺ Cl ⁻		2-3	55.42	
RB 160 Cell-OH		4	19.41	
RB 160 Cell-O-[Ch] ⁺ Cl ⁻		3-4	30.80	
RB 160 Cell-O-[HPTA] ⁺ Cl ⁻		4	23.86	
RB 160 Cell-O-[IME] ⁺ Cl ⁻		3-4	45.74	

Biorąc pod uwagę, że wszystkie próbki były naświetlane w tych samych warunkach, można wskazać następujące ogólne stwierdzenia:

1. Wybarwienia barwnikami reaktywnymi na celulozie niemodyfikowanej metodą konwencjonalną charakteryzują się lepszą odpornością na działanie światła niż na celulozie kationizowanej. Oprócz trwałego wiązania kowalencyjnego między barwnikiem a grupą hydroksylową celulozy [rys. 4(I)] mają możliwość tworzenia wielu wiązań wodorowych, van der Waalsa, dipoli i π oraz wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Światłotrwałość badanych barwników reaktywnych na celulozie niemodyfikowanej po 36 godzinach naświetlania, według wskaźnika ΔR_{cf} , można uporządkować następująco:

RB 160 (19,41) > RR 274 (24,40) > RB 19 (28,60) > RR 221 (29,85) > RR 24:1 (41,90)

2. Wartości ΔR_{cf} po 36 godzinach naświetlania dla wybarwień wykonanych metodą „eco-friendly” barwnikami reaktywnymi na kationizowanej celulozie uwzględniając rodzaj użytego modyfikatora można uszeregować w następującej kolejności w porównaniu do wybarwień na celulozie niemodyfikowanej:



3. Modyfikacja włókien celulozowych w procesie kationizacji powoduje powstanie wielu dodatkich miejsc, głównie na ich powierzchni, co pozwala na tworzenie wiązań jonowych z grupą sulfonową barwnika reaktywnego [rys. 4(II)]. Jeżeli modyfikator zawiera w swoim łańcuchu w pozycji sąsiadującej grupę hydroksylową, to w drugim etapie powstaje wiązanie kowalencyjne pomiędzy barwnikiem reaktywnym i tą grupą hydroksylową [rys. 4(III i IV)]. Proces kationizacji prowadzi do zmniejszenia ilości grup hydroksylowych w celulozie co zmniejsza zdolność tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami polimeru i barwnika powodując słabszą ochronę chromoforu barwnika przez makrocząsteczki celulozy i może być przyczyną spadku odporności na światło. W przypadku zastosowania jako modyfikatora Texamin ECE New kowalencyjnie związana cząsteczka barwnika najbardziej oddala się od płaszczyzny łańcucha celulozy co powoduje, że barwnik jest jeszcze mniej chroniony przez materiał polimeru i staje się bardziej podatny na plawienie. Dodatkowo, celuloza kationizowana po wprowadzeniu czwartorzędowych grup zawierających atomy azotu, upodabnia się do włókien białkowych. Wybarwienia na tej grupie włókien mają tendencję do blaknięcia zgodnie z mechanizmem fotoredukcji [3]

co wymaga wzbudzenia większej ilości stanów wysokoenergetycznych. Procesy fotoredukcyjne obejmują nie tylko aktywność rodników, ale i światło o wysokiej energii (UV lub bliskie UV) jest wymagane, aby ułatwić ich tworzenie poprzez rozszczępienie wiązań. Z drugiej strony, droga fotoooksydacyjna staje się ważniejsza, gdy barwnik jest poddawany wzbudzeniu widzialnemu o niższej energii w obecności tlenu, szczególnie w przypadku substratów celulozowych. Kwanty promieniowania widzialnego niosą energię zdolną do rozerwania najsłabszych wiązań chemicznych (~160-300 kJ/mol), podczas gdy energia promieniowania UV rozrywa również wiązania trwałe.

4. Obecność ładunków dodatnich na kationizowanej celulozie powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej na powierzchni wybarwień, co zmniejsza barierę przed atakiem światła UV. Większość form aktywnych tlenu odpowiedzialnych za degradację chromoforów barwników ma całkowity lub częściowy ładunek ujemny.

Tabela 2. Dane gęstości elektronowej dla grupy sulfonowej i grup czwartorzędowych

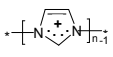
Związek	$-\text{SO}_3^-$	Grupa czwartorzędowa (gęstość elektronowa)	
Fig. 4 (I) niemodyfikowana	-0,497	brak	brak-
Fig. 4 (II) - $[\text{Ch}]^+$ -		$+\text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,633
Fig. 4 (III) - $[\text{HPTA}]^+$ -		$+\text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,638
Fig. 4 (IV) - $[\text{IME}]^+$ -			$(0,852)_{n-1}$

Tabela 2 pokazuje, że najbardziej ujemny ładunek ma powierzchnia celulozy niemodyfikowanej. Modyfikacja celulozy CHPTAC lub chlorkiem chlorocholiny daje bardzo podobne zmiany gęstości elektronowej na jedną grupę czwartorzędową. Wprowadzenie jednej czwartorzędowej grupy kopolimeru $[\text{IME}]^+\text{Cl}^-$ do celulozy daje bardziej dodatnie wartości w porównaniu z $[\text{ClCh}]^+\text{Cl}^-$ i $[\text{CHPTA}]^+\text{Cl}^-$. Odpowiada to uzyskanym wynikom odporności na światło po napromienowaniu próbek materiałów celulozowych niemodyfikowanych i kationizowanych.

Wnioski

Przedstawione wyniki wskazują dlaczego pomimo wykonania dotychczas wielu prób wprowadzenia kationizacji do skali przemysłowej nie osiągnięto sukcesów. W wielu przypadkach ob-

serwowano pogorszenie odporności na działanie światła. Nasze prace pozwalają na wyjaśnienie tego zjawiska oraz główny jego powód, a mianowicie wysokie prawdopodobieństwo tej zależności od mechanizmu wiązania się barwnika reaktywnego z modyfikowaną celulozą. W wielu opracowaniach barwiąc barwnikami reaktywnymi kationizowaną celulozę rezygnowano ze stosowania elektrolitów nadal stosując alkalia w procesie utrwalania i środowisko alkaliczne przy opieraniu w połączeniu z podwyższoną temperaturą. Biorąc pod uwagę, że skoro w metodzie „eco-friendly” udało się związać barwnik kowalencyjnie, to nie jest wiadomo w jakich strukturach wiązań były wybarwienia opisane w pracach wcześniejszych. Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że były one mieszane.

Literatura

- [1] <https://aqua-light.pl/blog/jak-dzialaja-lampy-bakteriobojcze-uvc-do-sterylizacji-i-dezynfekcji/>
- [2] Gebhard K. *JSDC* 1910; 25:276.
- [3] Heerman P. *Chem. Ztg* 1924;48:813.
- [4] S.N. Batchelor*, D. Carr, C.E. Coleman, L. Fairclough, A. Jarvis (2003) The photofading mechanism of commercial reactive dyes on cotton *Dyes and Pigments* **59** 269–275
- [5] Oakes, J. 2001. Photofading of textile dyes. *Rev Prog Color* **31**(1) pp. 21-28, Accessed 15 November 2022 <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00134.x>
- [6] Giles, C. (1957). The light fastness of dyed fibers-a statistical study. *Coloration Technology* **vol. 73**, Issue 4 April 1957 Pages 127-160
- [7] Stevens M. P., Jenkins A. D. Crosslinking of polystyrene via pendant maleimide groups *Journal of Polymer Science* **v17, Issue11** November 1979 Pages 3675-3685 <https://doi.org/10.1002/pol.1979.170171123>
- [8] Horton F. J., Patterson D., Rizzo F. J., Photoconductivity and Fading The Dyes used in the ISO Light-fastness Test <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1976.tb03292.x>
- [9] Clark M., Handbook of textile and industrial dyeing, Woodhead Publishing Ltd, 2011, p.223
- [10] Clark M., Handbook of textile and industrial dyeing, Woodhead Publishing Ltd, 2011, p.211
- [11] Farrell M.J. (2012). Sustainable Cotton Dyeing. A dissertation Doctor of Philosophy, North Carolina, <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/7452/1/etd.pdf>
- [12] Hashem M., M. El-Bisi, S. Sharaf, R. Refaie. 2010. Pre-cationization of Cotton Fabrics; Carbohydrate Polymers 79 pp 533-540 DOI: 0.1016/j.carbpol.2009.08.038
- [13] Correia, J., K.T. Rainert, F.R. Oliveira, R. Curto Valle, and J.A.B. Valle. (2020). Cationization of cotton fiber - an integrated view of cationic agents, processes variables, properties, market and future prospects.
- [14] Prus, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. 2022a. Eco-friendly dyeing of cationised cotton with reactive dyes - mechanism of bonding reactive dyes with CHPTAC cationised cellulose. *Cellulose*, **29** (7), pp. 4167–4182, doi:10.1007/s10570-022-04521-w
- [15] Prus, S., P. Kulpiński, E. Matyjas-Zgondek, and K. Wojciechowski. 2022b. Mechanism of bonding reactive dyes with copolymer (chloromethyl) oxirane-1H-imidazole cationised cellulose. *Materials* 2022, **15** 13, 4664. <https://doi.org/10.3390/ma15134664>
- [16] Hyperchem v.8.06 programme (Hypercube, Inc. Gainesville, Florida, US)

DZIAŁANIA PROEKOLOGICZNE W WYKOŃCZALNICTWIE

Zenon Grabarczyk

Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów

Wstęp

Nowy Jork, 11 lipca 2022 r. – Przewiduje się, że globalna populacja osiągnie 8 miliardów w dniu 15 listopada 2022 r., zgodnie z World Population Prospects 2022 opublikowanymi dzisiaj przez Departament Spraw Gospodarczych i Społecznych ONZ. Według statystyk ogólne tempo wzrostu globalnej populacji spada. Ludzkość musiała czekać 12 lat, aby wzrosnąć z 7 do 8 mld. Zgodnie z prognozami 9 mld osiągnie za 15 lat, czyli w 2037 roku.

Według raportu Klubu Rzymskiego (Klub Rzymski, to założony w 1968 r. think-tank, zrzeszający naukowców, polityków i biznesmenów, zajmujący się badaniem globalnych problemów, w tym także dotyczących środowiska) liczba ludności na świecie osiągnie najwyższy poziom - 8,8 mld - w 2035 roku szybciej, niż wcześniej zakładano, ale będzie on niższy od wcześniejszych prognoz. Następnie liczba ludności gwałtownie spadnie.

Przez długie tysiąclecia liczba ludności na świecie pozostawała na względnie małym poziomie (z dzisiejszego punktu widzenia). Według szacunków, 12 tysięcy lat temu Ziemię zamieszkiwało ok. 4 milionów ludzi. Na początku naszej ery (w czasach Jezusa Chrystusa) na świecie było ok. 190 milionów ludzi. W ciągu następnych setek lat populacja ta wzrastała, ale powoli. W roku 1700 na świecie żyło ok. 600 mln osób. Od tego momentu dynamika wzrostu globalnej populacji ludzi zaczyna wyraźnie przyspieszać.

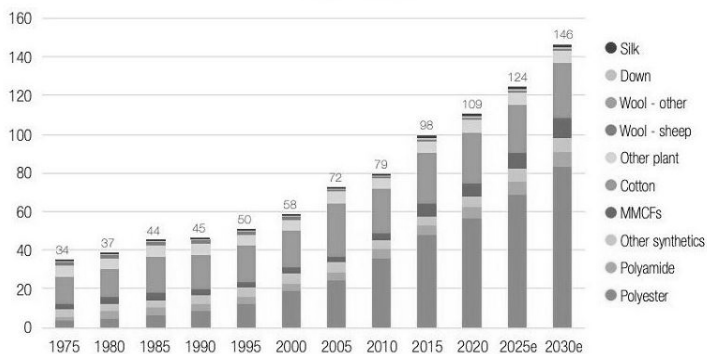
Pierwszy miliard ludzi zaludniał Ziemię ok. 1803 roku. Sto lat później, na początku XX wieku (ok. roku 1900) na Ziemi żyło już 1,65 miliarda ludzi. W roku 1928 ludność świata liczyła już dwa miliardy. Kolejne miliardy przybywały już bardzo szybko: w 1960 roku - 3 mld, w 1975 roku - 4 mld, w 1987 roku - 5 mld, w 1999 roku - 6 mld, w 2011 roku - 7 mld.

Liczbę wszystkich ludzi, którzy kiedykolwiek żyli na Ziemi, w roku 2011 oszacowano na 108 miliardów, z czego około 7% wówczas żyło.

Indie są na drodze do stania się najludniejszym krajem świata, mają wyprzedzić Chiny o 2,9 miliona osób w połowie 2023 roku – wynika to z danych opublikowanych przez ONZ.

Fundusz Ludnościowy Narodów Zjednoczonych (UNFPA) oszacował, że populacja Indii wkrótce wyniesie 1,4286 mld osób, a Chin -1,4257 mld. Na trzecim miejscu znajdą się Stany Zjednoczone - 340 mln osób. Dane zostały opracowane na podstawie informacji dostępnych w lutym 2023.

W roku 2022 światowa produkcja włókien wyniosła około 110 000 000 ton (inne źródła podają, że to nawet 120 000 000 ton), a liczba ludności 8,0 miliarda. W przeliczeniu na jednego człowieka daje to 14,5 kg/rok. (w latach 1980 – 7kg/rok, 1990 – 7,7kg/rok, 2004 – 8,6kg/rok, 2016 – 12,0). Liczba ludności na świecie w roku 1980 wynosiła 4,45 miliarda, w 1990 – 5,3 w 2005 – 6,5 a w 2016 – 7,5). Tempo wzrostu ludności jest mniejsze niż tempo wzrostu produkcji włókien i dlatego obserwujemy szybki wzrost produkcji włókien w przeliczeniu na jednego mieszkańca Ziemi, które w tym roku 2023 przekroczy 15 kg/rok.



Globalna produkcja włókien w 2021

Globalna produkcja włókien prawie się podwoiła w ciągu ostatnich 20 lat z 58 mln ton w 2000 r. do 109 mln ton w 2020 r. Prognozy amerykańskich konsultantów Textile Exchange sugerują, że produkcja włókien ma wzrosnąć o kolejne 34 procent do 146 mln ton w 2030 r. jeśli branża odbuduje normalną działalność po pandemii. Światowa produkcja włókien naturalnych szacowana jest na 33,7 mln ton w 2022 r., w porównaniu ze wstępnymi 33,3 mln ton w 2021 r. i 31,6 mln ton w 2020 r.

W 2022 r. Chiny nadal są największym producentem włókien syntetycznych, wyprzedzając pozostałą Azję (w tym Oceanię) i Indie. Łącznie regiony te odpowiadają za około 95% całkowitych światowych mocy produkcyjnych, produkcji i zużycia włókien syntetycznych, które wspierają rozległy przemysł tekstylny i odzieżowy w regionie. Azjatycki przemysł włókienniczy i tekstylny nadal jest napędzany eksportem, a krajowy popyt na wyroby tekstylne w regionie rośnie.

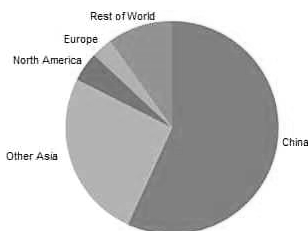
Włókna poliestrowe dominują w zużyciu włókien syntetycznych. Bawełna jest drugim co do wielkości włóknem tekstylnym. Produkcja bawełny znacznie wzrosła w ciągu ostatnich pięciu lat, zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych, Indiach, Azji Środkowej, Chinach i Turcji. Produkcja

wełny znajduje się pod presją z powodu jedynie niewielkiego wzrostu liczby stad. W rezultacie produkcja wełny nadal spada.

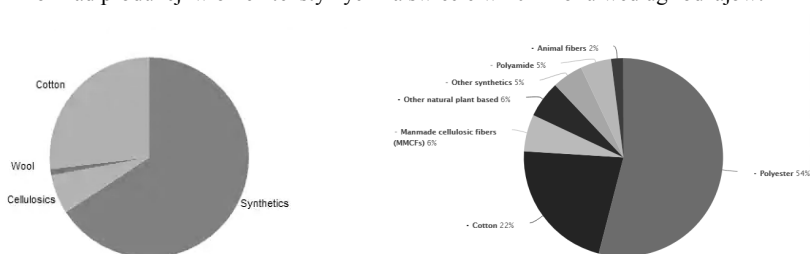
Do 2024 r., kiedy przewiduje się, że dodatkowe moce produkcyjne zostaną uruchomione, Chiny nadal będą miały większość mocy produkcyjnych włókien syntetycznych, ale Indie prześcigną inne kraje Azji/Oceanii i staną się drugim co do wielkości producentem włókien syntetycznych. Osłabienie chińskiej gospodarki i słabnący popyt przyczynią się do spowolnienia rocznego tempa wzrostu zużycia włókien naturalnych i sztucznych w ciągu najbliższych pięciu lat.

Poniższe wykresy kołowe przedstawiają światowe zużycie włókien naturalnych i sztucznych według rodzaju i regionu:

Światowe zużycie (konsumpcja) włókien naturalnych i syntetycznych 2019 r.:



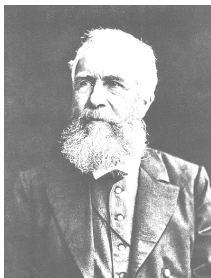
Rozkład produkcji włókien tekstylnych na świecie w 2021 roku według rodzajów:



Ekologia

Od kilkunastu lat, a może nawet od kilkudziesięciu, słowo ekologia, a może bardziej przedrostek eko robi furorę w naszym języku. Dzisiaj coraz częściej słyszymy, że produkt jest ekologiczny albo nie ekologiczny, że nasze czynności są proekologiczne lub nie. W większości przypadków termin eko lub ekologia jest terminem marketingowym a właściwe znaczenie nie jest znane większości społeczeństwa. Warto zatem na początku wyjaśnić co to jest EKOLOGIA.

Słowo ekologia jak znakomita liczba terminów naukowych jest zbitką słów z języka łacińskiego lub jak w tym przypadku greckiego: οἶκος (z gr. dom) oraz λόγος (z gr. słowo). Termin „ekologia” (a dokładniej oekologia) wprowadził w drugiej połowie XIX wieku, zoolog Ernst Haeckel, który nim określał „związek zwierzęcia zarówno z jego środowiskiem organicznym, jak i nieorganicznym”.

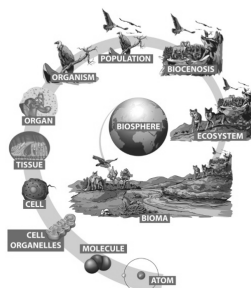
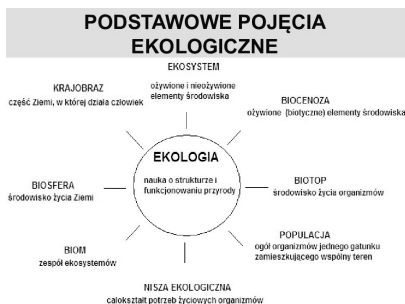


Współczesną najkrótszą definicję ekologii podaje słownik Języka polskiego PWN; ekologia to:

1. dziedzina biologii badająca organizmy w ich środowiskach,
2. działania propagujące ochronę środowiska.

Inne definicje podawane przez np. encyklopedię PWN są bardziej szczegółowe i wymieniają różne działy ekologii która od zdefiniowania tego pojęcia przez Haeckela bardzo się rozbudowała i tak mamy:

- ekologia populacji (populacjologia),
- ekologia biocenozy (biocenologia),
- ekologia ekosystemów,
- ekologia biosfery (ekologia globalna).



Przemysł włókienniczy i zanieczyszczenia

Przemysł włókienniczy jest uważany za jedną z najbardziej szkodliwą ekologicznie branżą na świecie. Wykorzystanie sztucznego jedwabiu do produkcji odzieży wpływa na szybko wyczerpujące się lasy. Włókna syntetyczne na bazie ropy naftowej i barwniki są trwałe i nie ulegają biodegradacji. Uprawa bawełny wymaga dużych ilości nawozów sztucznych i pestycydów/herbicydów. Obecnie konwencjonalne uprawy bawełny zajmują 3% światowych obszarów upraw. Stanowi to jednak 25% pestycydów i 10% insektycydów kupowanych na świecie.

Tzw. szybka moda (ang. fast fashion) – ciągle dostarczanie nowych stylów po bardzo niskich cenach – doprowadziła do znacznego wzrostu ilości produkowanych i wyrzucanych sztuk odzieży. Aby przeciwdziałać wpływowi tego zjawiska na środowisko, UE chce przyspieszyć przejście na gospodarkę o obiegu zamkniętym. W marcu 2020 r. Komisja Europejska przyjęła nowy plan działania dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, wraz ze strategią UE na rzecz przemysłu włókienniczego, która ma służyć rozwojowi innowacji i zachęcaniu do ponownego użycia w tym sektorze.

Do produkcji tekstyliów potrzeba dużo wody oraz gruntów pod uprawę bawełny i innych włókien. Szacuje się, że w 2015 r. światowy przemysł włókienniczy i odzieżowy wykorzystał 79 mld metrów sześciennych wody, podczas gdy potrzeby całej gospodarki UE wyniosły w 2017 r. 266 mld metrów sześciennych. Szacuje się, że produkcja jednego T-shirtu pochłania 2700 litrów wody słodkiej, czyli ilość wystarczającą jednej osobie na 2,5 roku.

Według szacunków produkcja tekstyliów odpowiada za ok. 20 proc. globalnego zanieczyszczenia czystej wody w wyniku farbowania i wykańczania produktów. Co roku do mórz i oceanów trafia szacunkowo 0,5 miliona ton mikrowłókien uwalnianych w trakcie prania syntetyków.

Pranie odzieży syntetycznej odpowiada za 35 proc. pierwotnych mikrodrobin plastiku uwalnianych do środowiska. Podczas prania ubrań z poliestru może dojść do uwolnienia 700 000 ton mikrowłókien, które mogą się dostać do łańcucha żywnościowego. Szacuje się, że branża odzieżowa odpowiada za 10 proc. światowych emisji dwutlenku węgla – to więcej niż emisje pochodzące z przelotów międzynarodowych i żeglugi morskiej łącznie. Według Europejskiej Agencji Środowiska zakupy tekstyliów w UE w 2017 r. spowodowały około 654 kg emisji CO₂ na osobę.

Zmienił się też sposób pozbywania się niechcianych ubrań, które ludzie raczej wyrzucają niż oddają na cele charytatywne. Od 1996 r. ilość odzieży kupowanej w UE na osobę wzrosła o 40 proc. po gwałtownym spadku cen, co skróciło okres użytkowania ubrań. Europejczycy kupują co roku prawie 26 kg i usuwają około 11 kg tekstyliów. Ubrania używane mogą być ekspor-

towne poza UE, ale są głównie spalane lub składowane (87 proc.).

Jak zatem umiejscowić działania naszych wykończalni?

W naszym systemie produkcyjnym wykończalnia włókien, tkanin i dzianin jest zakładem usługowym w procesie przetwarzania włókien do gotowego wyrobu. Z tego względu mamy narzucone przez kontrahenta parametry wykonania konkretnej usługi; barwa i jej odporności, rodzaj wykończenia wraz odpowiednimi parametrami, wzór wydruku, i jego odporności. Wymagania klienta determinują sposób wykonania konkretnej usługi i w tym zakresie musimy wybrać optymalny sposób postępowania aby był ekonomicznie uzasadniony ale także najmniej uciążliwy dla środowiska. Należy zatem działać w kierunku:

Ograniczenie zużycia wody

Szacunkowa całkowita ilość wody zużytej do mokrej obróbki włókien celulozowych wynosi 2,96 biliona litrów przy zużyciu wody 100 l/kg materiału. Jeśli uda nam się zmniejszyć zużycie wody o $\frac{3}{4}$ (tj. 25 l/kg), zaoszczędzona woda może zapewnić wodę pitną dla 2,34 miliarda ludzi (przy założeniu dziennego zużycia 2,6 litra na mieszkańca).

Wodę podczas barwienia można oszczędzać na następujące sposoby:

- 1) ponowne wykorzystanie wody z farbiarni,
- 2) ograniczenie ponownego barwienia (dosadzki i przefarby),
- 3) optymalizacja procesów prania i płukania,
- 4) zmniejszenie modułu kąpieli barwiącej.

W większości przypadków ta oszczędność zależy od parku maszynowego w danym zakładzie. Modernizując wykończalnie trzeba uwzględnić zakup aparatów o niskim module kąpieli barwiącej i pralnic intensywnie piorących o niskim zużyciu wody.

Zmniejszenie zużycia pary wodnej

Para wodna jest czynnikiem grzejącym w aparatach barwiarskich, pralnicach, suszarkach i innych urządzeniach. Aby zmniejszyć zużycie pary wodnej należy odzyskiwać ciepło z kąpieli wodnej kierowanej do ścieków, podgrzewając zimną wodę (wymiennik ciepła) która można wykorzystywać w mokrych procesach (barwienie, płukanie, pranie).

Automatyzacja

Redukcja zanieczyszczeń jest możliwa dzięki automatyzacji barwienia i drukowania tekstyliów. Kroki są następujące:

- kontrola procesu - 10-30% oszczędności wody i energii oraz 5-15% oszczędności barwników i środków chemicznych,

- automatyczne dozowanie - 5-10% oszczędności na barwnikach, pigmentach i chemikaliach.
- ważenie i inwentaryzacja sterowana komputerowo - 10-15% oszczędności na barwnikach, pigmentach i chemikaliach,
- pomiar i dopasowywanie kolorów - znacząca poprawa jakości i 30-40% oszczędność barwników i pigmentów,
- skomputeryzowany system zarządzania, centralny komputer (sieć).

Stosować Eko-przepisy

Stosowanie substancje chemicznych zarejestrowanych w systemie REACH.

Celem REACH:

- poprawa ochrony zdrowia ludzi i środowiska,
- zwiększenie konkurencyjności przemysłu chemicznego UE,
- aby zwiększyć przejrzystość,
- aby osiągnąć integrację z globalnymi wysiłkami,
- zgodność z międzynarodowymi zobowiązaniami UE w ramach WTO.

Ścieki z wykończalni

Ważnymi kwestiami środowiskowymi związanymi z obróbką wyrobów włókienniczych są procesy mokre (pranie barwienie apretura). Stosując substancje zarejestrowane w Reach i inne przepisy dotyczące środków chemicznych możemy mieć pewność, że ścieki nie są toksyczne. Ponieważ większość naszych wykończalni nie posiada własnych oczyszczalni, muszą dostosować się do wymagań odbiorców ścieków.

Najbardziej kłopotliwe są pozostałości barwników spowodowane słabym wiązaniem barwników z włóknami i usuwane w procesie płukania oraz sól niezbędna w barwieniu barwnikami reaktywnymi i innymi. Cząsteczki barwnika można rozkładać w wodzie za pomocą szeregu zabiegów chemicznych, fizycznych i biologicznych. Najpowszechniej stosowaną techniką jest proces utleniania, w którym nadtlenek wodoru jest dodawany do wody i aktywowany światłem ultrafioletowym w celu utlenienia cząsteczek barwnika. Powstaje jednak toksyczny osad, który należy utylizować lub spalać.

Podsumowanie

Podstawowym celem działalności firmy (barwiarni czy wykończalni) jest osiągnięty zysk. Inne cele są tylko działaniami marketingowymi mającymi zysk zintensyfikować. Działania „proekologiczne” są z reguły wymuszane przez obowiązujące przepisy prawne, a jeżeli dana firma je dokonuje samodzielnie to z myślą jeżeli nie o bieżącym zysku to o przyszłym.

Polski przemysł włókienniczy na tle przemysłu światowego jest przysłowiową kroplą w morzu i zanieczyszczenia środowiska jakie dokonuje są z punktu widzenia globalnego minimalne. Problemem globalnym jest ponad czteromiliardowa ludność i prawie całkowita produkcja włókiennicza i chemiczna w Azji. Wielkie firmy europejskie i amerykańskie w pogoni za zyskiem, które przenosiły się z produkcją do Azji, zadbały tylko o środowisko we własnym kraju. Nie obchodziło je co będzie w kraju producenta i nie przewidziały lub nie chciały wiedzieć jaki będzie efekt globalny.

Oceniając polskie wykończalnie można stwierdzić, że jeszcze nam daleko do ideału przedsiębiorstwa w pełni realizującego ideały ekologiczności. Potrzebna jest finansowa pomoc państwa dla firm starających się je wprowadzać. Należy także powiązać działalność z systemem gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ), zielonej chemii (Green Chemistry) i mieć na uwadze, że za moment przedsiębiorstwa będą nadzorowane przez Sztuczną Inteligencję. Nie jest to możliwe jutro ale perspektywa 10 – 20 lat jest całkiem realna.

Literatura:

1. Global's Chemical Economics Handbook – Fibers Overview
2. S&P Global Portal
3. Statistica Portal
4. Roczniki Świata Nauki(2021, 2022, 2023)
5. Dr. Asim Kumar Roy Choudhury - Green Chemistry and Its Application in Textile Industry
6. Park and J Shore -Practical Dyeing (Bradford: SDC), 2004



Technologia i stosowane środki chemiczne w procesie prania i konserwacji użytkowych wyrobów włókienniczych

Bogumił Gajdzicki, Stanisław Prus,
Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów.

Streszczenie

W opracowaniu przedstawiono powstanie i działalność Zakładu Konserwacji Wyrobów Włókienniczych oraz osoby związane z jego tworzeniem i działalnością w zakresie urządzeń, stosowanych środków chemicznych i systematycznego opisu zjawisk zachodzących podczas realizacji procesów prania różnych użytkowych wyrobów włókienniczych. Scharakteryzowano rodzaje brudu najczęściej występującego na bieliźnie i odzieży poddawanej praniu. Szczególną uwagę poświęcono środkom chemicznym intensyfikującym proces usuwania brudu na drodze ich utleniania. Najczęściej obecnie stosowanym środkiem utleniającym jest nadtlenek wodoru, który swoje właściwości wykazuje w temperaturze bliskiej wrzenia kąpieli piorącej. Oczywiście tendencja wynikająca z oszczędności energii wymusza stosowanie niższych temperatur prania w związku z czym konieczne staje się stosowanie różnego rodzaju aktywatorów utleniającego działania nadtlenu wodoru. Podano kilka przykładów takich związków i mechanizm ich działania w procesie technologicznym prania wodnego. Stosowanie jednak tych agresywnych w stosunku do włókna celulozy układów utleniających nie pozostaje bez konsekwencji dla właściwości użytkowych pranych wyrobów. Przytoczono przykłady najczęściej występujących błędów i ich skutki. Podobnie w procesie chemicznego czyszczenia nieświadome dołączenie niewielkiego, ale niewłaściwie zabarwionego elementu może być przyczyną nieakceptowalnego efektu czyszczenia, co przedstawiono na przykładzie.

Summary

The paper presents the establishment and activities of the Department of Textile Washing, the people associated with its establishment and activities in terms of equipment, chemicals used and systematic description of the phenomena occurring during the implementation of the washing processes of various usable textile products. The types of dirt most often found on underwear and clothing subjected to washing were characterized. Special attention was paid to chemical agents that intensify the process of removing dirt by means of their oxidation. The most commonly used oxidizing agent today is hydrogen peroxide, which exhibits its properties at temperatures close to the boiling point of the laundry bath. The obvious trend due to energy savings forces the use of lower washing temperatures, so it becomes necessary to use various types of activators of the oxidizing effect of hydrogen peroxide. Several examples of such compounds and the mechanism of their action in the technological process of water washing are given. However, the use of these

oxidizing systems, which are aggressive to cellulose fibre, is not without consequences for the functional properties of the washed products. Examples of the most common errors and their consequences are cited. Similarly, in the process of chemical cleaning, the unconscious inclusion of a small but improperly coloured element can be the cause of an unacceptable cleaning effect, as shown in the example.

1. Wstęp

Sektor pralniczy jest uznawany od kilku lat jako jeden z bardziej perspektywicznych obszarów działalności gospodarczej. Wynika to m.in., ze stopniowego wzrostu zamożności społeczeństwa, coraz szerszego dostępu do pralni, oraz szybkości wykonania usługi, szczególnie w czyszczeniu odzieży wierzchniej.

Okazuje się jednak, że w ostatnich latach, jak podaje na swej stronie internetowej CENTRUM PRALNICZE I BADAWCZOROZWOJOWE Sp. z o.o., ul. 3-go Maja w Łodzi, wbrew oczekiwaniom, sytuacja w branży zmieniła się na niekorzyść. Dziś prowadzenie własnego biznesu pralniczego to prawdziwe wyzwanie. Rynek usług pralniczych wydaje się być już mocno nasycony. Na mapach dużych miast jest coraz mniej konkurencyjnych, a zarazem atrakcyjnych biznesowo miejsc, stosunkowo bezpiecznych dla prowadzenia działalności pralniczej. Podobnie jak w działalności zakładów chemicznej obróbki włókna, maszyny pralnicze, zwłaszcza te nowoczesne, jak również profesjonalne środki piorące i impregnujące są stosunkowo drogie.

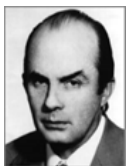
Wszyscy użytkownicy wyrobów włókienniczych, w czasie ich użytkowania, wykonują okresowo proces ich oczyszczania t.j.t prania zwykle w kąpeli wodnej, a niekiedy dostarczając odzież do usługowego czyszczenia w odpowiednim rozpuszczalniku chemicznym. Przystępując do takiej czynności zwykle zwracamy uwagę na warunki w jakich powinien być wykonany proces prania, w nomenklaturze akademickiej nazywany konserwacją wyrobów włókienniczych.

W zależności od preferencji użytkownika naszą białą bieliznę pierzemy zwykle po krótkim okresie użytkowania stosując do tego celu odpowiednie, dostępne na rynku, w różnych formach, środki piorące. Ich wybór jest uzależniony to od zabarwienia wyrobu użytkowego – białizny jak i tekstylnych wyrobów używanych w domu, pościeli, obrusów, ręczników - a także surowca włókienniczego z jakiego są wykonane. Wyroby z wełny czy jedwabiu naturalnego pierzemy w kąpeli wodnej z łagodnymi środkami piorącymi. Podobnie do prania białej białizny stosowane obecnie proszki lub pastylki przeznaczone do prania takich wyrobów zawierają rozjaśniacze optyczne podkreślające białą wypranych wyrobów. Do prania wyrobów barwnych stosuje się zwykle kompozycje proszków dbając o możliwie najmniejszy wpływ procesu prania na zmianę barwy i pogorszenie wyglądu wyrobu.

W zależności od stosowanych warunków prania w różnych rejonach świata (Japonia, Australia, gdzie preferowane jest pranie w kąpeli o temperaturze otoczenia) stosowane proszki do prania zawierają nieco inny skład środków wspomagających podstawowy środek powierzchniowoczynny. Tam gdzie stosuje się pranie w niskich temperaturach, proszki do prania zawierają składniki szybko rozpuszczające się w wodzie i wykazujące wysoką aktywność w stosunku do brudu. W Europie przed powszechnym zastosowaniem nadboranu sodu w proszkach, pranie wykonywano zwykle w kąpeli o temperaturze wrzenia, aby osiągnąć skuteczny efekt usuwania brudu. Tradycja polska jest skupiona na wykonywaniu czynności prania we własnym zakresie w domowych pralkach mechanicznych, dzisiaj zwykle wyposażonych w bogaty wybór różnych programów odpowiednich dla rodzaju surowca z jakiego wykonane są wyroby lub coraz częściej minimalizując ilość wody użytej w procesie i całkowity czas procesu czy jego energooszczędność. Są jednak takie rejony świata gdzie większość społeczeństwa korzysta z publicznych urządzeń piorących nie inwestując indywidualnie w pralki zajmujące miejsce w mieszkaniu. Zwykle takie „punkty piorące” są wyposażone w odpowiednie pralnie uruchamiane urządzeniem wrzutowym na odpowiedni żeton lub monetę. Z własnych obserwacji dostrzegłem, że młodzież w takim przypadku nie dba o segregowanie bielizny nie tylko na białą i kolorową, ale do bębna pralnicy wrzuca razem bieliznę wraz z obuwem tekstylnym dbając jedynie o usunięcie zabrudzenia, a mniej o wygląd wypranej bielizny.

Postęp w dopracowaniu stosowanych obecnie środków piorących dostępnych na rynku sprawia, że są one nie tylko skuteczne w usuwaniu z wyrobu zanieczyszczeń odłożonych na powierzchni wyrobu w czasie użytkowania, ale również w znacznym stopniu niszczą różnego rodzaju drobnoustroje bakteryjne czy mikrogrzyby.

2. Twórcy polskiej szkoły pralnictwa i konserwacji wyrobów włókienniczych



doc. dr inż.
Jerzy Kalinowski

W Polsce naukową analizą procesu prania zajmował się zakład naukowy Konserwacji Wyrobów Włókienniczych powołany przy ówczesnej Katedrze Chemicznej Obróbki Włókna, a od 1971 roku w Instytucie Fizyki Włókna i Chemicznej Obróbki Włókna Wydziału Włókienniczego Politechniki Łódzkiej. Do utworzenia takiego zakładu oddelegowano dr. inż. Jerzego Kalinowskiego [1], który ukończył studia na Wydziale Włókienniczym i w 1954 roku rozpoczął pracę w Politechnice Łódzkiej w Katedrze Surowców Włókienniczych i Metrologii. W 1966 roku uzyskał stopień doktora, a w 1968 roku otrzymał stanowisko docenta. Od 1967 roku był organizatorem i kierownikiem Zakładu Konserwacji Wyrobów Włókienniczych w Katedrze Chemicznej Obróbki Włókna.

W latach 1974-1980 przewodniczył Sekcji Pralnictwa Polskiego Zrzeszenia Techników i Inżynierów Sanitarnych. Zmarł w 1996 roku.

Jerzy Kalinowski organizując zespół KWW odbył staż naukowy w Dreźnie w istniejącym tam zespole naukowym zajmującym się problematyką prania wyrobów włókienniczych. Po powrocie przystąpił do utworzenia zespołu ludzi z dużym doświadczeniem w tym zakresie, którzy rozpoczęli zajęcia wykładowe z zainteresowanymi studentami. Należy tu wymienić inżynierów S. Zgorzelskiego i A. Milczyńskiego, którzy w 1972 r. zapoczątkowali wykłady z zakresu konserwacji wyrobów włókienniczych i zorganizowali odpowiednie laboratorium. Następnie były to zajęcia z Technologii Konserwacji Wyrobów Włókienniczych, Maszyny Pralnicze i programowanie procesów KWW.



prof. dr hab. inż.

We współpracy doc. J. Kalinowskiego i A. Milczyńskiego został opracowany pierwszy zbiór informacji o procesie i maszynach zamieszczony w rozdziale zatytułowanym Konserwacja Wyrobów Włókienniczych w Poradniku Inżyniera – Włókiennictwo, wydanym w 1988 r. [2].

W 1971 r. do zespołu dołączył dr inż. Edward Rybicki, który w 1964 roku otrzymał dyplom magistra inżyniera na Wydziale Włókienniczym. W 1972 roku uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym PŁ. W 1992 nadano mu stopień doktora habilitowanego nauk technicznych na Wydziale Chemicznym PŁ. Tytuł naukowy profesora uzyskał w 2004 roku. Pracę rozpoczął w 1964 roku w Zakładzie VII Chemii Fizycznej Polimerów Instytutu Chemii Organicznej PAN w Łodzi. Od 1971 roku pracuje na Wydziale Włókienniczym w Instytucie Fizyki Włókna i Chemicznej Obróbki Włókna, w skład którego wchodziły trzy zespoły: Fizyki Włókna, Chemicznej Obróbki Włókna i Konserwacji Wyrobów Włókienniczych, którego kierownikiem był doc. dr Jerzy Kalinowski.

Edward Rybicki latach 1996-1998 pełnił funkcję kierownika Zespołu Badawczego Chemicznej Obróbki i Konserwacji Wyrobów Włókienniczych. Od 1998 roku po likwidacji Instytutu był kierownikiem Katedry Chemicznej Obróbki Wyrobów Włókienniczych. Od 1996 do 2002 roku pełnił funkcję prorektora PŁ ds. promocji i współpracy z zagranicą. Działalność naukowa obejmowała problematykę z zakresu konserwacji wyrobów włókienniczych, koncentrując się na mechanizmie procesów brudzenia, prania i chemicznego czyszczenia wyrobów włókienniczych, badaniu zjawisk elektrokinetycznych w roztworach związków powierzchniowo czynnych oraz zastosowaniu polimerów i środków pomocniczych do wykończenia tekstyliów. W latach 1976-1980 był sekretarzem Sekcji Pralnictwa O/L PZITS NOT. [3]. Zmarł w 2016 r.

Z chwilą powstania Instytutu Fizyki Włókna i Chemicznej Obróbki Włókna powstały dwie hale technologiczne: Chemicznej Obróbki Włókna i Konserwacji Wyrobów Włókienniczych, z któ-

rych ta ostatnia była wyposażona w agregat do chemicznego czyszczenia odzieży, pralnicę bębnową, magiel, manekin do formowania odzieży i laboratorium do przygotowania i optymalizacji kąpeli i analizy wyrobów po konserwacji, co stanowiło dobre zaplecze do badań nad optymalizacją procesów KWW. Laboratoria te zlokalizowane były w szedowym budynku wykończalnia Szajny Rosenblatta. Obecnie budynek ten nie istnieje. W tym miejscu Politechnika Łódzka wybudowała nowoczesny budynek „Alchemi”

3. Właściwości i rodzaje zabrudzeń wyrobów włókienniczych

Zabrudzenia użytkowych wyrobów włókienniczych są uzależnione w dużym stopniu od warunków użytkowania tych wyrobów. Biorąc pod uwagę główną masę asortymentową podlegających przemysłowemu/usługowemu procesowi konserwacji wyrobów należy rozróżnić dwa typy zabrudzeń: zabrudzenia bielizny i zabrudzenia odzieży wierzchniej, w tym również odzieży roboczej. Oczywiście skład zabrudzeń zmienia się nieznacznie w czasie wraz ze zmianą warunków atmosferycznych i socjalnych użytkowników, nie mniej na zabrudzenia bielizny składają się głównie: sól, cukier 15–20%, mocznik 5–7%, białko, tłuszcze, węglowodany – składniki potu 20–25%, resztki włókien – mikrowłókna ok. 20%, pigmenty, sadza, nieorganiczne tlenki, krzemiany, węglany 25–30%. Odzież najczęściej zabrudzona jest brudem o składzie: pigmenty organiczne i nieorganiczne w tym sadza 75%, sole nieorganiczne 10%, składniki o charakterze tłuszczów 10%, woda ok. 5%.

Brud stanowi mieszaninę różnego rodzaju substancji występujących w otoczeniu człowieka. W zależności od rozpuszczalności jego składników, w wodzie czy rozpuszczalnikach organicznych, można go podzielić w sposób następujący [4]:

- ✓ brud hydrofilowy, którego składniki rozpuszczają się w wodnej kąpeli piorącej i są z nią usuwane z pranych wyrobów;
- ✓ brud hydrofobowy to tłuszcze naturalne, oleje i smary mineralne, woski. Brud łatwo rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. W procesach wodnych brud ten usuwany jest w procesie emulgowania za pomocą środków powierzchniowo czynnych oraz w reakcji zmydlania w środowisku zasadowym;
- ✓ brud pigmentowy nierozpuszczalny w wodzie ani rozpuszczalnikach organicznych, najbardziej widoczny w procesie prania. Jego usuwanie polega na dyspergowaniu cząstek pigmentu za pomocą związków powierzchniowoczynnych. Trudny do usunięcia w środowisku rozpuszczalników organicznych;

- ✓ zabrudzenia barwne pochodzące ze środków spożywczych (soki, kawa, herbata, wino) a także krew. Wiązą się one silnie z włóknem. Ich usunięcie zwykle jest dość uciążliwe i wymaga stosowania różnych środków utleniających lub redukujących.

4. Detergenty ich skład i zastosowanie

Globalny rynek sprzedaży detergentów w 2012 roku wyniósł 60,9 miliarda US\$ z czego około 11,7 miliarda przypadało na Europę Zachodnią. W Unii Europejskiej i Norwegii oraz Szwajcarii w pralniach przemysłowych w 2013 r. zużyto do prania środków o wartości 658 mln euro [5].

W literaturze naukowej odnotowano niewiele artykułów dotyczących proszku do prania, a treść większości opracowań nie dotyczy budowy chemicznej i zmieniającego się składu kompozycji detergentów lecz właściwości toksykologicznych i zagrożeń dla człowieka i środowiska spowodowanych ich stosowaniem. Inaczej jest w literaturze patentowej, gdzie XXI w. odnotowano ponad 1700 publikacji pod hasłem „laundry detergent”, co daje ok. 85 patentów rocznie. Świadczy to o dużym znaczeniu przemysłowym tego typu produktów.

W odróżnieniu od chemicznej obróbki włókna, gdzie detergent to zwykle indywidualny związek chemiczny o właściwościach powierzchniowo czynnych, to w odniesieniu do procesów prania detergent jest rozumiany jako proszek do prania, w którym związek powierzchniowo czynny stanowi podstawowy komponent jednak występuje z innymi dodatkami takimi jak: wspomagacze procesu usuwania określonego rodzaju brudu, środki kompleksotwórcze, wypełniacze i inne środki pomocnicze.

Pierwszym skutecznym środkiem stosowanym przez człowieka do prania było mydło, które najogólniej jest solą sodową lub potasową kwasów tłuszczowych pochodzenia roślinnego albo zwierzęcego.

$R-COONa$, gdzie R- oznacza łańcuch alifatyczny o długości C 10 – 38.

Mydło stanowi pierwowzór obecnie stosowanych związków powierzchniowo czynnych. Pierwszą odnotowaną kompozycją środków do prania zaproponowaną w 1878 r. przez firmę Henkel, było użycie mydła z dodatkiem nazwanym „Bleich-Soda”, który stanowił mieszaninę węglańu sodu i krzemianu sodu (szkła wodnego) zapobiegając wytrącaniu się mydła w twardej wodzie. W przeciwieństwie do nazwy środek ten nie wykazywał właściwości bielących, ale znacząco poprawiał wizualny efekt prania.

Istotnym jest rozróżnianie detergentów stosowanych w praniu domowym i tego typu środków stosowanych w pralniach przemysłowych. Zwykle skład kompozycji proszku stosowanego w domu do prania bielizny jest taki, aby można go było stosować niezależnie od barwy i intensywności zabarwienia bielizny w różnym stopniu zabrudzonej, niezależnie czy jest to tkanina czy

dzianina, w różnym zakresie temperatury kąpieli piorącej i czasie. W pralniach przemysłowych, gdzie proces wykonywany jest zwykle dla określonego wsadu wyrobów (hotel, szpital, ubrania robocze) zabrudzonych zazwyczaj znanym, dominującym rodzajem zabrudzenia – soki spożywcze, kosmetyki, pasta do obuwia, krew – detergent i inne składniki kąpieli piorącej optymalizowane są w celu skutecznego usuwania tak specyficznych substancji. Zwykle pralnie przemysłowe są wyposażone w wielokomponentowy system dozujący dostarczający do kąpieli piorącej odpowiednie składniki w określonych zoptymalizowanych ilościach, w odróżnieniu od detergentów domowych, gdzie wszystkie składniki są zmieszane w jednym produkcie.

Pierwszym komercyjnym detergentem piorącym zawierającym środek chemiczny o właściwościach utleniających był Persil (Henkel 1907 r.) [5], w którym głównym składnikiem było mydło na bazie kwasów tłuszczowych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, ale również węglan sodu, krzemian sodu i nadboran sodu uwalniający nadtlenek wodoru w roztworze wodnym. Stosowanie Persilu spowodowało rewolucję w domowym procesie prania gdyż umożliwiło uzyskanie zadowalającego efektu usuwania brudu bez konieczności stosowania ręcznego prania na tarze.

Stosowanie mydła jako środka piorącego dla uzyskania dobrych efektów usuwania brudu wymagało użycia środków alkalicznych do pH ~ 11 i wysokiej temperatury kąpieli w granicach 80 - 90°C. Tak więc proces był energochłonny i mało przyjazny dla środowiska. Mydło jest wrażliwe na twardą wodę i środowisko kwaśne. Następuje wówczas wytrącanie nierozpuszczalnych soli wapniowych i utrata właściwości piorących co powoduje osadzanie się cząstek brudu na pranym wyrobie włókienniczym powodując tak zwane zaszarzenie wyrobu. Również relatywnie drastyczne warunki prania – wysoka temperatura i pH kąpieli negatywnie wpływają na niektóre rodzaje włókien stosowane obecnie do wytwarzania wyrobu włókienniczego.

Innym rodzajem środków powierzchniowoczynnych są siarczany alkilowe R-O-SO₃Na, które są bardziej odporne na twardą wodę, a optymalna temperatura kąpieli piorącej to 40-60°C i pH 8-9. Natomiast sulfoniany alkilowe R-SO₃Na wykazują małą zdolność utrzymywania dyspersji brudu w kąpieli o temperaturze 40–90°C i pH 7-8 co powoduje znaczne zaszarzenie pranej białizny po wielokrotnym praniu.

Sulfoniany alkiloarylowe R-C₆H₄-SO₃Na, mają podobne właściwości do sulfonianów alkilowych i są stosowane w proszkach do prania.

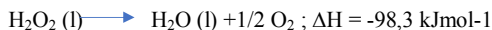
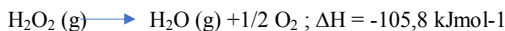
Niejonowe środki powierzchniowo czynne to produkty kondensacji węglowodorów alkilowych z tlenkiem etylenu. Są odporne na składniki powodujące twardą wodę. Stosowane są w kąpieli o temperaturze do 60°C w szerokim zakresie pH kąpieli. Wykazują niską skłonność do pienienia kąpieli. Obszerną informację o środkach powierzchniowoczynnych podano w opracowaniu zamieszczonym w materiałach XXXI Seminarium Polskich Kolorystów [6].

W praktyce stwierdzono, że stosowanie tylko środków powierzchniowo czynnych jest mało skuteczne w procesie usuwania różnego rodzaju składników brudu i działanie detergentu wspomaga się innymi związkami chemicznymi:

- ✓ węglan sodu Na_2CO_3 stosowany do uzyskiwania odpowiedniego alkalicznego pH kąpeli, ale również wodorotlenek sodu;
- ✓ polifosforany, wiążą jony wapnia i magnezu, zmiękczać wodę, jednak w ściekach są związkami niepożądanymi ze względu na intensyfikację rozwoju roślinności zielonej w zbiornikach wodnych. Pralnie komercyjne zwykle używają do prania wodę zmiękczoną, odżelazioną i to wpływa na skład koniecznych składników kompozycji piorącej. Nie wymaga stosowania środków kompleksotwórczych inaczej jak w proszkach do prania domowego, które zawierają do 40% fosforanów. Zastosowanie fosforanów w pralniach przemysłowych podlega znacznemu ograniczeniu lub całkowitemu ich wyeliminowaniu ze względów ekologicznych;
- ✓ karboksymetyloceluloza, stosowana jako koloid ochronny włókien celulozowych, zapobiega ponownemu osadzaniu się brudu;
- ✓ środki utleniające mające istotny wpływ na poprawę efektywności prania wyrobów, szczególnie białych. Początkowo zwrócono uwagę na podchloryn sodu jako bardzo skuteczny środek poprawiający biel pranej bielizny, powszechnie stosowany do przemysłowego bieleńia w wykończalnictwie tkanin z bawełny. Podchloryn sodu (NaOCl) właściwości bielące wykazuje w kąpeli słabo alkalicznej o temperaturze pokojowej. Może być również stosowany jako dodatek do kąpeli płuczących. Jednak jego stosowanie wymaga indywidualnego dodatku ze względu na formę płynu w jakiej występuje, w której nie może być składnikiem proszku do prania. Szczególnie w USA zyskał popularność jego 5,25% roztwór wodny, jako dodatek do detergentu w procesie prania w kąpeli o temperaturze 40-60°C. Aktualnie produkty zawierające aktywny chlor są mocno ograniczane w stosowaniu ze względów ekologicznych i ekologię człowieka;
- ✓ podobną rolę, umożliwiającą usuwanie trudnych zabrudzeń, posiadają środki redukujące, z których istotne znaczenie posiada nadtlenek tiomocznika występujący w postaci proszku.

Obecnie stosowanymi środkami utleniającymi są nadtlarki. Powszechnie jest stosowany nadtlenek wodoru, powodujący utlenianie barwnych składników brudu. Można go stosować indywidualnie lub w kompozycjach z detergentem. Nadtlenek wodoru H_2O_2 , ze względu na swoją aktywność powinien być stosowany w kąpeli o temperaturze 80-90°C w środowisku alkalicznym. H_2O_2 odkryto w 1818 r. i obecnie jest stosowany jako roztwór wodny o maksymalnym stężeniu 70% lub w postaci ciała stałego jako nadboran sodu albo nadwęglan sodu. Jest on w każdej po-

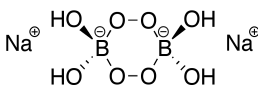
staci termodynamicznie niestabilny i podlega dysproporcjonalnej reakcji uwalniania aktywnego tlenu i ciepła. Rozkładowi sprzyja temperatura, szybkość rozkładu wzrasta w stopniu 2,3 razy na każde 10⁰C.



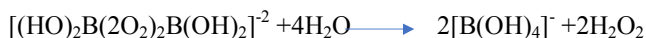
Nadtlenek wodoru jest relatywnie stabilny w środowisku braku katalizatorów jakimi są metale takie jak żelazo lub aktywatorów jego reakcji rozkładu: światło, ciepło, Magazynowany jest w dokładnie zdefiniowanych warunkach w roztworach kwaśnych. Sam nadtlenek wodoru nie jest palny ale w obecności źródła ciepła staje się bardzo aktywnym indykatorem rozwoju pożaru. Czysty H₂O₂ zawiera 47% aktywnego tlenu.

Nadboran sodu, Na₂B₂O₈H₄ xH₂O środek utleniający stosowany w kąpeli alkalicznej i temperaturze 80-90⁰C. Jest jednym z najczęściej stosowanych związków, będących prekursorami nadtlenu wodoru do stosowania w proszkach do prania.

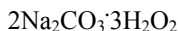
Nadboran sodu, Na₂[B₂(O₂)₂(OH)₄]·6H₂O po 1978 r. ustalono, że zawiera 6 cząsteczek wody i uwalnia 10% aktywnego tlenu.



W użyciu znajdują się produkty zawierające trzy cząsteczki wody lub jedną zawierającą 16% aktywnego tlenu. Obie formy są stosowane w proszkach do prania i w kontakcie z wodą hydrolizują wydzielając nadtlenek wodoru i boran sodu.



Od roku 1990 rozpoczęto stosowanie drugiego związku uwalnającego nadtlenek wodoru jakim jest sól sodowa nadtlenu węgla:



Jest on adduktem węglanu sodu i nadtlenu wodoru. Jest alternatywą dla nadboranu sodu. Jak wykazały badania HERA (Human and Environment Risk Assessment) nadboran sodu nie stanowi zagrożenia dla zdrowia człowieka jak również środowiska.

Nadwęglan sodu nie zawiera, tak jak nadboran, wiązań nadtlenowych =C-O-O-C= a nadtlenek wodoru jest związany z węglanem sodu jedynie wiązaniami wodorowymi formując postać krystaliczną. W tym sensie jest mniej stabilny od nadboranu. Zawartość aktywnego tlenu wynosi powyżej 13%, w roztworze wodnym łatwo uwalnia aktywny tlen. Forma stała jest mniej stabilna od nadboranu sodu i wymaga stosowania substancji stabilizujących (krzemian sodu, siarczan sodu). W roztworze wodnym, zapobiegając katalitycznemu działaniu jonów metali stosuje się EDTA i różne polifosforany oraz niskie pH~2-6. Unikać należy działania ciepła i promieniowania UV, stosując pojemniki plastikowe.

Nadtlenek wodoru, a zatem i nadboran sodu jest skutecznym środkiem bielącym w kąpielach o wysokiej temperaturze. Obecny trend w realizacji procesu prania w coraz niższej temperaturze z racji na oszczędność energii powoduje, że jego skuteczność maleje. Rekompensuje się to zwiększeniem jego udziału w kąpielach piorących, często kosztem nadmiernego uszkodzenia celulozy w prany wyrobie. Nie mniej jednak zadowalający efekt działania bielącego nadtlenu wodoru osiąga się w kąpeli o temperaturze powyżej 60°C i pH 10,5-10,8, jak wykazano w analizie procesu bielenia wyrobów z włókien bawełny [6].

Bardziej aktywnym środkiem bielącym w niższej temperaturze kąpeli jest kwas nadoctowy, jednak jego ograniczone zastosowanie wynika z nieprzyjemnego zapachu.

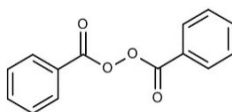
Tabela 1. Dane fizykochemiczne kwasu nadoctowego i nadtlenu wodoru [7]

	kwas nadoctowy	nadtlenek wodoru
energia aktywacji [kJ/mol]	126	209
stała dysocjacji pK_s (20°C)	8,2	11,8

Müller-Litz W. i inni [8-10] badali parametr AOX w ściekach po bieleniu wyrobów z włókien bawełny podchlorynem sodu, chlorynem sodu, nadtlaniem wodoru i kwasem nadoctowym. Jak wynika z uzyskanych wyników badań kwas nadoctowy najmniej uszkadza włókno (najwyższy stopień polimeryzacji) dając najwyższy stopień bieli i najniższą wartość parametru AOX w ściekach, jednak relatywnie wysoki wskaźnik chemicznego zapotrzebowania tlenu.

Maksymalna szybkość rozpadu kwasu nadoctowego, a tym samym maksimum jego skuteczności działania w utlenieniu zanieczyszczeń włókna, występuje przy pH 6–8.

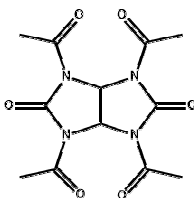
Zdecydowanie większe zainteresowanie w zastosowaniu do procesów prania znalazły różnego rodzaju aktywatory utleniającego działania nadtlenu wodoru. W latach 1920. zaobserwowano w praktyce, w przemyśle spożywczym, że nadtlaki kwasów tłuszczowych mogą działać utleniająco, stosowane jako same lub jako aktywatory dla innych organicznych np. nadtlaków (nadtlenek benzoilu).



Zaobserwowano, że szczególnie nadtlenokwasy związków tłuszczowych takie jak stosowano do wytwarzania mydła działały najlepiej.

Dekadę później organiczne nityle oraz amidy alifatycznych kwasów karboksylowych $RC(O)N(R'R'')$ poprawiały efektywność prania już w kąpeli o temperaturze $60-70^{\circ}C$. Efektywność bielenia nadboranem sodu z ich udziałem w temperaturze $60^{\circ}C$ była taka jak samym nadboranem w temperaturze $95^{\circ}C$.

W roku 1959 stwierdzono aktywujące działanie acylowanych organoimidów $R^2-C(O)-$

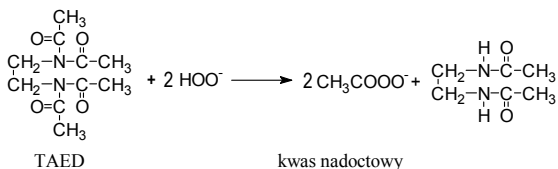


$N(H,R'')$ w stosunku do nieorganicznego nadboranu sodu. Stwierdzono, że uwalniany jest nadtlenek wodoru, który reaguje z kwasem aminokarboksylowym tworząc nowy związek bardziej aktywny w procesie bielenia już w temperaturze $50 - 60^{\circ}C$. Szerzej budowę i mechanizm działania aktywatorów opisano w [6].

Różnego typu aktywatory zaczęto w latach 1970 tych produkować komercyjnie i dodawano z dobrym skutkiem do kompozycji proszków do prania. Pierwszym zastosowanym przez firmę HENKEL był tetraacetyloglicoluril TAGU. Był to środek drogi w produkcji, niecałkowicie biodegradowalny w związku z tym zaniechano jego stosowania.

Wydaje się, że najpowszechniej stosowanym w Europie aktywatorem jest tetraacetyloetylenodiamina TAED. powszechnie stosowana jako komponent proszków do prania domowego.

Mechanizm aktywującego działania tego aktywatora ilustruje poniższa reakcja:



Obecnie, ze względu na brak osób mających wiedzę z zakresu stosowanych środków chemicznych w procesie prania zarówno w rozpuszczalnikach organicznych jak i prania wodnego, pojawiają się różne wyspecjalizowane firmy oferujące profesjonalne środki stosowane w pralnictwie nie ujawniając ich chemicznej budowy. Nieco lepiej, ale podobnie przedstawia się sytuacja w wykończalnictwie włókienniczym. Oferując określony produkt, sprzedający najczęściej powinien gwarantować uzyskanie pożądanego efektu jego stosowania bez wnikania w mechanizmy reakcji zachodzące w procesie. Przykładem może być oferta jednego z dostawców środków chemicznych dla zakładów pralniczych. *„Odpowiednie zaopatrzenie pralni to warunek konieczny dla prawidłowego przebiegu procesu odświeżania produktów tekstylnych. Kluczem do sukcesu każdej nowoczesnej pralni jest używanie specjalistycznych akcesoriów pralniczych oraz najwyższej jakości środków czyszczących. Firma zapewnia wszelkie niezbędne preparaty i akcesoria do pralni wodnych oraz pralni chemicznych. Jesteśmy dostawcą najnowocześniejszych środków piorących oraz najbardziej zaawansowanych akcesoriów dla branży pralniczej. Wdrażając profesjonalne zaopatrzenie pralni zapewniasz twojemu zakładowi najwyższe standardy higieniczne. Do czyszczenia chemicznego zapewnia dostarczenie zapieraczy, wspomagaczy, odplamiaczy i środków specjalistycznych. Do prania wodnego podstawowe środki piorące oraz środki wspomagające oraz oferuje automatyczne systemy dozowania”.*

5. Technologia procesu konserwacji użytkowych wyrobów włókienniczych

Realizowanie procesu prania jednym lub drugim sposobem głównie jest uzależnione od surowca włókienniczego z jakiego wykonany jest wyrób użytkowy oraz sposobu jego wykończenia, nadania pożądaných właściwości użytkowych. Zwykle do konserwacji wyrobów z wełny, preferuje się procesy w środowisku rozpuszczalników. Odzież z tkanin wełnianych ulega w środowisku wodnym, jeśli nie jest specjalnie wykończona, spłśnieniu, deformacji i zmianie wymiarów,. Jednak ze względów ekologicznych obecnie proces ten jest znacznie ograniczany. Usunięcie zanieczyszczeń tłuszczowych jest możliwe poprzez ich emulgowanie w roztworze wodnym z użyciem środków powierzchniowo czynnych lub zmydlenie tłuszczu do soli sodowych mydeł.

Oprócz tych dwóch zasadniczych procesów konserwacja wyrobów włókienniczych obejmuje także zabiegi profilaktyczne takie jak wykończenie wypełniające, zmiękcżające, przeciwbrudowe czy antyelektrostatyczne.

Konserwacja w dzisiejszym znaczeniu zatem to nie tylko proces usuwania z odzieży brudu, ale z możliwością renowacji cech pierwotnych wyrobów utraconych w wyniku użytkowania.

Konserwacja wyrobów włókienniczych *w skali przemysłowej* obejmuje dwa zasadnicze procesy technologiczne zmierzające do tego samego celu a różniące się środowiskiem w jakim są wykonywane:

- proces wykonywany w środowisku wodnym nazywany praniem,
- proces wykonywany w środowisku różnych rozpuszczalników organicznych nazywany chemicznym czyszczeniem (pranie na sucho).

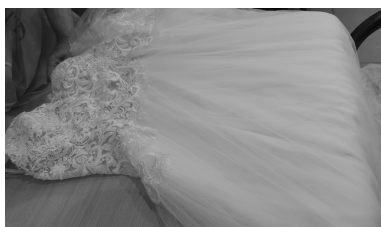
5.1. Proces chemicznego czyszczenia

Analizując sektor pralniczy, zauważono, że porównywalnie dużą popularnością cieszą się pralnie chemiczne. Ten rodzaj usług ukierunkowany jest głównie na klienta indywidualnego i przeznaczony do prania odzieży nienadającej się do prania wodnego (np. wykonanej z jedwabiu, wełny czy kaszmiru). Ta technologia opiera się na praniu przy użyciu rozpuszczalnika w szczelnych pralnicach bębnowych z zamkniętym obiegiem rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik stanowi ok. 98-99% kąpeli uzupełnionej środkami wspomagającymi. Opary z maszyny nie wydostają się na zewnątrz, natomiast te powstające w procesie suszenia są skraplane i zawracane do zbiorników agregatu. Jako rozpuszczalniki są stosowane węglowodory chlorowane – tetrachloroetylen (PER), ale również benzyna ciężka do czyszczenia bardzo zabrudzonej smarami odzieży i węglowodory fluorowane do czyszczenia kozuchów. Są one tak dobrane, aby były w pełni bezpieczne dla tkanin. PER jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym, słodkim zapachu wyróżnia się wysoką siłą czyszcząca, dzięki czemu usuwa nawet najtrudniejsze plamy. Dodatkowo rozpuszczalnik ten dość szybko wysycha, nie zostawiając praktycznie plam ani zapachu. Jest bezpieczny w użyciu wobec tkanin i barwników powszechnie używanych w branży odzieżowej. [4] [11].

Naturalne zanieczyszczenia odzieży to:

- ✓ zanieczyszczenia hydrofobowe rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a nierozpuszczalne w wodzie takie jak tłuszcze, oleje mineralne, woski itd.,
- ✓ zanieczyszczenia hydrofilowe, rozpuszczalne lub pęczniejące w wodzie, a nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych takie jak sole nieorganiczne cukry proste, skrobia,
- ✓ zanieczyszczenia pigmentowe nierozpuszczalne w wodzie i w rozpuszczalnikach takie jak sadza, kurz, krzemiany, tlenki różnych metali. W tej grupie należy wskazać również barwne pigmenty organiczne, czy niektóre barwniki zawieszinowe stosowane do zabarwienia włókien syntetycznych, które w różnym stopniu są rozpuszczalne w stosowanym rozpuszczalniku. Zanieczyszczają rozpuszczalnik i mogą powodować niepożądane zjawisko odkładania się pigmentu na powierzchni wyrobu. W takim przypadku wymaga to każdorazowej destylacji rozpuszczalnika.

O ile zanieczyszczenia rozpuszczalne w rozpuszczalniku są łatwo ekstrahowane z wyrobu do kąpielii to usunięcie zanieczyszczeń nierozpuszczalnych, hydrofilowych stanowi poważny problem chemicznego czyszczenia odzieży. Poprawia się to obecnie stosując inne jak PER rozpuszczalniki organiczne oraz dodatkowo tak zwane wspomagacze i niewielki dodatek wody do kąpielii piorącej. Stosowane rozpuszczalniki są oczyszczane w procesie destylacji. Jest to proces energochłonny i jego częstotliwość wykonania zależy od stopnia zanieczyszczenia. Ze względu na trudności w usuwaniu brudu pigmentowego polecane są obecnie różnego typu dodatki niwelujące nieco ten problem, ale mogą one powodować różnego rodzaju niespodzianki w końcowym efekcie czyszczenia. Takim przykładem może być reklamacja wykonania chemicznego czyszczenia sukni ślubnej. W wyniku wykonanego prania zabarwiła się spodnia warstwa sukni. W związku z tym pojawiły się pytania czy zabarwiony element odzieży był wynikiem wady materiału, z której był wykonany, czy materiał ten nadaje się do czyszczenia chemicznego zgodnie z oznaczeniem producenta, jaki byłby skutek w przypadku użycia chloru. Ocenę wykonano organoleptycznie i na podstawie analizy instrumentalnej pobranych próbek materiału ze spodniej części sukni i umieszczonej tam wszywki z informacją o nazwie kolekcji do jakiej sukni należała. Nie istnieje rzeczowy dowód w jakim faktycznie kolorze była będąca przedmiotem sporu sukni, a precyzyjniej halka w tej sukni, której zdjęcie przedstawiono na rys. 1. Niekiedy przyczyną powstawania błędów i spowodowanych tym reklamacji konsumenckich są trudne na pozór do zaobserwowania dodatki w postaci informacji reklamowych. Cała sukni składała się z warstwy zewnętrznej wykonanej z tiulu i wewnętrznej część sukni (halka) uszytej z dzianiny, wszystko w kolorze białym. Wewnątrz sukni umieszczono wszywkę, jak pokazano na rys. 2. z informacją o wymaganiach niezbędnych podczas konserwacji, symbolach możliwego sposobu konserwacji, kraju pochodzenia i rodzaju surowca z jakiego wykonano wyrób. Wewnątrz sukni umieszczono jeszcze inną wszywkę przymocowaną do halki, jest to informacja o nazwie kolekcji do jakiej przedmiotowa sukni należy. Wszywka ta była w różowym kolorze.



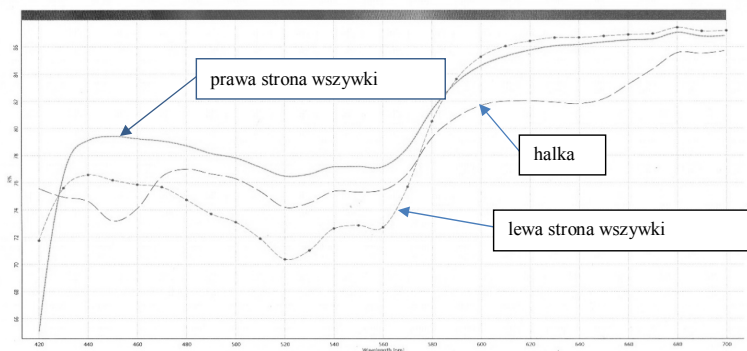
Rys. 1. Zdjęcie sukni ślubnej (zdjęcie B.G.)



Rys. 2. Zdjęcie wszywki w sukience. (zdjęcie B.G.)

Po wykonaniu usługowego procesu czyszczenia w pralni chemicznej suknię oczyszczono, ale jednocześnie zmieniła się barwa wewnętrznej części tej sukni, która przybrudziła się w odcieniu

jasnoróżowym. Ocena spektrofotometryczna zabrudzonej halki i umieszczonej reklamowej wszywki z nazwą kolekcji potwierdziły, że zabrudzenie powstało w procesie czyszczenia powstało na skutek ekstrakcji pigmentu użytego do nadania barwy wszywce do kąpiel i odłożenia tego pigmentu na halce wykonanej z dzianiny poliestrowej, której zresztą obie strony różniły się intensywnością zabrudzenia. Wyniki pomiarów przedstawia rys. 3. Wszystkie trzy krzywe remisji, przedstawione na wykresie, w zakresie długości światła w przedziale od 480 do 560 nm, charakterystycznego dla barwy czerwonej, mają bardzo podobny przebieg co świadczy o zabrudzeniu takim samym środkiem barwiącym. Jednocześnie stwierdzono, że tkanina wszywki wykonana była z przędzy poliestrowej zawierającej rozjaśniacz optyczny co świadczy, że nie mogła być w procesie jej wytwarzania wykonana jako barwna, a była białą, żakardową tasiemką. Prawdopodobnie dla celów kompozycji w sukni zmieniono powierzchniowo jej barwę różowym pigmentem. Sposób zmiany barwy tej wszywki był na tyle niewłaściwy, że użyty różowy pigment w procesie czyszczenia chemicznego został uwolniony i równomiernie przybrudził dzianinę z której wykonano halkę sukni. Analizę chemiczną surowca z jakiego wykonana jest halka sukni i wspomniana wyżej wszywka potwierdza, iż oba elementy sukni są wykonane z włókna poliestrowego, zgodnie z deklaracją producenta.



Rys. 3. Krzywe remisji światła pobranych z sukni próbek materiału. (Zdjęcie B.G.)

Wykonana analiza instrumentalna dowodzi, że na obu analizowanych elementach jest ten sam różowy środek barwny, który w warunkach czyszczenia chemicznego w czterochloroetylenie spowodował przybrudzenie halki sukienki. Nie wynika to z wady materiału z jakiego wykonano sukienkę a jedynie z użycia dodatkowego elementu - wszywki, na trwale przymocowanej do sukienki. Trwałość zabarwienia wszywki mogła spełniać wymagania prania wodnego i nie musiała spowodować obserwowanego zabrudzenia, a w czyszczeniu chemicznym taki efekt wystąpił.

Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1007/2011 z dnia 27 września 2011 r. w sprawie nazewnictwa włókien tekstylnych oraz etykietowania i oznakowania składu surowcowego wyrobów włókienniczych, a także uchyleniem dyrektywy Rady 73/44/EWG oraz dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 96/73/WE i 2008/121/WE (Dz. U. UE.L.2011 Nr 272, s.1 z późn. zm.) obowiązującym również w Polsce, producent wyrobu włókienniczego obowiązany jest podać jedynie skład surowcowy z jakiego wykonany jest wyrób. Taka informacja jest dołączona do sukni i jest prawidłowa. Wszystkie inne informacje zawarte we wszywce przedstawionej na rys. 1. są informacjami dodatkowymi. Jak wymaga powyższe Rozporządzenie, powinny one być informacjami rzetelnymi i nie wprowadzać użytkownika w błąd.

Z informacji opisowej zawartej w powyższej wszywce wynika, że suknię można prać w kąpielii wodnej ale nie stosując proszków (detergentów) zawierających rozjaśniacze optyczne (OBA). Nie wirować, pozostawić do wysuszenia w stanie rozwieszonym. Nie prasować, a jedynie stosować delikatne parowanie. Dodatkowo wszywka zawiera symbole oznaczające sposób konserwacji, których znaczenie powinno być zgodne z normą PN-EN ISO 3758 „Tekstylija: System oznaczania sposobu konserwacji z zastosowaniem symboli”. Zaletą proponowanych symboli jest niezależność informacji od języka narodowego. Przedstawione na wszywce symbole oznaczają:



Pranie z zachowaniem ostrożności, w temperaturze nie przekraczającej 40°C;



Nie bielić (nie chlorować)!;

W oznaczeniu na wszywce nie umieszczono w trójkącie symbolu chloru (Cl), ale generalnie taki symbol przekreślonego trójkąta wskazuje szczególnie, na brak odporności wyrobu na oddziaływanie związków chloru;



Nie suszy mechanicznie! Taką uwagę również podano w opisie słownym;



Czyścić w czterochloroetylenie lub benzynie. Ostrożność dotycząca oddziaływania mechanicznego, temperatury, wilgotności;



Profesjonalne wodne czyszczenie, proces łagodny.

Źródło powstałego błędu leży po stronie producenta/projektanta wyrobu. Jednak wykonujący usługę czyszczenia powinni przed jej wykonaniem wyrób dokładnie obejrzeć, a nawet w przy-

padku wątpliwości wykonać proste czynności sprawdzające trwałość wybarwienia na stosowany rozpuszczalnik.

5.2. Technologia prania wodnego

Drugim rodzajem pralni są pralnie wodne, które piorą w systemie prania na mokro, z użyciem wody i środka piorącego. Najczęściej jest nim detergent w postaci proszku, żelu, płynu czy kapsulek. Ten rodzaj usług skierowany jest przede wszystkim do tak zwanych dużych klientów, głównie instytucjonalnych, wśród których są m.in. szpitale, hotele, schroniska, pensjonaty, restauracje, sanatoria czy jednostki wojskowe.

Usunięcie brudu z wyrobu włókienniczego w środowisku wodnym może zachodzić w wyniku:

- ✓ rozpuszczenia składnika brudu,
- ✓ zdyspergowania cząstek brudu i w postaci zawiesiny usunięcia z kąpielą piorącą,
- ✓ rozłożenia substancji barwnej brudu na produkty bezbarwne.

Możliwe jest to dzięki zastosowaniu w kąpielii piorącej środków powierzchniowo czynnych i innych środków chemicznych wspomagających proces prania, a także dostarczeniem energii cieplnej, oddziaływaniem mechanicznym i odpowiednio długim czasem procesu.

Woda w sensie technicznym jest podstawowym surowcem w pralnictwie. Bez odpowiedniej ilości wody niemożliwe jest prawidłowe (dobra jakość) wykonania procesu prania białej bielizny.

W standardowym procesie prania maszynowego mającym na celu usunięcie z wyrobu brudu, a następnie pozostałości środków piorących można wyodrębnić etapy, następujące w określonej kolejności i przy określonych specyficznych parametrach.

Etapy przemysłowego prania wodnego:

- ✓ **Moczenie**, etap wstępny szczególnie przy stosowaniu mydła, wykonywany w kąpielii alkalicznej w temperaturze 40°C. Stosując nowoczesne środki piorące zaleca się pominięcie tego etapu procesu;
- ✓ **Pranie wstępne**, jest wykonywane w kąpielii alkalicznej (pH~8), w temperaturze 35-55°C. Stężenie środków piorących powinno być stosunkowo duże (3g/dm³), gdyż w tej fazie usuwane są największe ilości zabrudzeń. Czas procesu 5 do 15 minut, krotkość kąpielii 4 do 6 dm³/kg pranego wsadu, rodzaj wody-miękka;
- ✓ **Pranie zasadnicze (I)**, w tym etapie następuje usunięcie z bielizny resztek zabrudzeń najsilniej związanych z wyrobem (silnie zdyspergowane substancje białkowe, pigmenty organiczne i tłuszcze). Stężenie środków piorących mniejsze niż w praniu wstępnym (1,5 g/dm³).

Temperatura procesu 35-80⁰ C, czas procesu 12 do 20 minut, przy nieco mniejszym zużyciu wody 4 do 5 dm³/kg, rodzaj wody - miękka ciepła;

- ✓ **Pranie zasadnicze (II)**, stosowane dla wyrobów bardzo zanieczyszczonych np. krwią w tej fazie następuje usunięcie z bielizny resztek zabrudzeń bardzo mocno związanych z wyrobem. Stężenie środków piorących 1,5 g/dm³. temperatura procesu 55 do 80⁰ C, czas procesu 12 do 20 minut, przy podobnym jak wyżej zużyciu wody miękkiej ciepłej;
- ✓ **Płukania**, mają za zadanie usunięcie z wyrobów resztek brudu i środków piorących pozostałych po praniu. Płukań jest od 2 do 3 przy czym w każdym następnym płukaniu następuje coraz większe rozcieńczenie zanieczyszczeń. Dąży się, aby ostatnia kąpiel płucząca usunęła środki piorącej niemal całkowicie;
Płukanie I wykonywane jest w wodzie miękkiej ciepłej o temperaturze 50 do 60⁰ C., II – w wodzie miękkiej zimnej (20 do 25⁰ C), a ostatnie w wodzie zimnej twardej. czas procesu jednego płukania 5 do 10 minut, zużycie wody 6 do 7 dm³/kg;
- ✓ **Wirowania pośrednie (między wirowania)**, faza wirowań pośrednich ma miejsce po praniu właściwym oraz po każdym płukaniu. Dzięki zastosowaniu wirowań pośrednich można zmniejszyć liczbę płukań, a tym samym zużycie wody. Pralnice-wirówki eliminują co najmniej dwa płukania w porównaniu z technologią stosowaną przy eksploatacji pralnic tradycyjnych, bez możliwości wirowania. Czas procesu 2 do 4 minut;
- ✓ **Wirowanie końcowe (właściwe)**, mające na celu maksymalne odwodnienie bielizny. Dąży się, aby wilgotność bielizny wyjmowanej z maszyny nie przekraczała 50%. Czas procesu 6 do 9 minut.

W nowoczesnych pralnicach bębnowych moduł kąpeli wynosi ok 4:1.

Do wykonania optymalnego procesu prania potrzebne są trzy rodzaje wody (ze względów technologiczno-ekonomicznych), a mianowicie: **woda zimna miękka, ciepła miękka i woda zimna (surowa)**.

Wody miękkie, zarówno zimna jak i ciepła, są używane w pierwszych czterech fazach prania tj. w praniu wstępnym, zasadniczym w pierwszym i drugim płukaniu. Do płukania końcowego może być stosowana woda zimna tzw. surowa lub wodociągowa.

Do wyprania każdego 1 kilograma bielizny o co najmniej średnim stopniu zabrudzenia musimy zużyć **19,5 l wody**.

W kilku zakładach pralniczych stosujących technologię prania wodnego uzyskuje się zmniejszenie zużycia wody dzięki odzyskowi wody z procesu płukania (woda szara) oraz z użyciem wody z opadów atmosferycznych (woda deszczowa).

W zakresie literatury patentowej dotyczącej rozwiązań maszynowych pralniczych z możliwością zwracania czy ponownego użycia wody płuczącej istnieje szereg rozwiązań patentowych.

W jednym z nich GB21512638 ujawniono sposób cyklicznego działania pralnicy, w której woda po płukaniu jest doprowadzana do zbiornika zapasowego, a następnie zawracana do pralnicy w celu ponownego użycia w praniu wstępnym w kolejnym cyklu prania. Patent EP1944403A3 ujawnia sposób ponownego użycia wody po usunięciu środka powierzchniowoczynnego z wody po płukaniu. Podobnie patent US6269667B1 ujawnia system zawracania wody pochodzącej po płukaniu poprzez jednostkę filtrującą do użycia w praniu.

W pralniach stosujących technologię prania wodnego stosowane są jako podstawowe pralnice bębnowe oraz pralnice tunelowe, w których wszystkie etapy prania wykonywane są w sposób ciągły.

Duże zużycie wody w procesie prania i odprowadzanie znacznych ilości ścieków, często przekraczające dopuszczalne parametry zanieczyszczeń, wymusza szukanie innych rozwiązań minimalizujących zużycie wody. Przykładem takiego rozwiązania jest opracowana metoda wetcleaning w firmie Kreussler.[12] Celem wprowadzenia nowoczesnej technologii było czyszczenie odzieży bez użycia czterochloroetylenu, zwiększenie konkurencyjności punktów usługowych w stosunku do prania domowego ze względu na możliwość prania wszelkiego rodzaju białyny i odzieży.

Przewaga technologii wetcleaning nad czyszczeniem chemicznym związana jest głównie z ekologią. Podobnie jak w domowych pralkach woda jest pobierana bezpośrednio z istniejącej sieci wodociągowej, a następnie odprowadzana po zużyciu prosto do systemu kanalizacji. Dzięki zastosowaniu odpowiednich środków piorących i wspomagających, ten proces prania jest bardziej efektywny, delikatny i bezpieczny dla wyrobów z czystego jedwabiu, nowoczesnych materiałów impregnowanych i materiałów z włókien syntetycznych oraz mieszanych. Procedura prania umożliwia czyszczenie delikatnych dzianin z wełny i kaszmiru.

Z powodu niskiego zużycia wody, energii i środków oraz dużej wydajności, czyszczenie odzieży przy wykorzystaniu metody wetcleaning, jest wyjątkowo ekonomiczne.

Np. przy praniu delikatnych tkanin zużywa się tylko 6 litrów wody na 1 kg tkaniny i stanowi około ¼ zużycia wody przy praniu tkanin delikatnych w domu. Zużycie energii w przybliżeniu wynosi 0,2 kW/h i ok. 1 kg pary na 1 kg wypranego asortymentu.

Ponadto dzięki krótkim cyklom trwającym tylko 20 minut w pralnicę – wirówce i suszarce, w ciągu godziny można wykonać 3 pełne cykle, co zapewnia wysoki współczynnik wykorzystania zdolności urządzeń.

Opracowana technologia w WFK - Cleaning Technology Institute w Krefeld, [13] z ponownym wykorzystaniem wody procesowej i detaszowaniu plam pozwala na zmniejszenie jej zużycia

nawet do 1,62 l/kg. Przy tak ograniczonym zużyciu świeżej wody a dzięki zastosowaniu odpowiednich środków piorących możliwe było spełnienie wymagań higienicznych pod względem obecności na pranych wyrobach testowych drobnoustrojów takich jak bakterii *S. aureus*, *E. faecium* i *P. aeruginosa* i dla drożdży *C. albicans*. Badany tunel typ TW P50-16 Universal (ładowność komory nominalna 50 kg suchej bielizny) możliwość prania normalnie zabrudzonych tkanin hotelowych (100% bawełna) przy zużyciu wody 1,62 l/kg. Zastosowana temperatura prania głównego to maksymalnie 74°C, przy użyciu konwencjonalnego układu detergentu i bielenia nadtlakiem wodoru, stosując czas trwania cyklu 102 s. Otrzymano w ten sposób całkowity czas prania 29 min., w tym procedura odwadniania.

Podobne rozwiązanie tunelowej pralnicy opracowano pod nazwą Blue Edition-tunelu w pralni w Holandii w firmie JENSEN. Taka pralnica tunelowa działa przy zużyciu wody poniżej 2,0 l/kg, w porównaniu do standardowej technologii, w której zużywa się niespełna 6 litrów na 1 kilogram wypranej bielizny.

Główną różnicą w porównaniu do standardowego rozwiązania jest to, że tego typu urządzenie posiada dodatkowy zbiornik, który przyjmuje wodę z drugiej wymiany kąpiel, którą podaje do prania wstępnego do pierwszej komory, zamiast standardowo wodę z płukania. Dzięki temu zmniejsza się zużycie wody ponieważ ilość wody do płukania może być zmniejszona. Dodatkowo urządzenie posiada dwa -filtry Lintex, aby zwiększyć jakość wody do powtórnego wykorzystania i wtedy wykorzystać ją powtórnie. Filtry te nie tylko zatrzymują zanieczyszczenia włókniste, ale także inne zabrudzenia, który są niesione przez włókna i wodę. Przez zwiększenie stopnia filtracji usuwanie brudu jest większe, a tym samym mniej substancji chemicznych jest dostarczanych do procesu prania, co pozwala na zmniejszenie ilości wody płuczącej, a tym samym zużycie świeżej wody jest zmniejszone. Dzięki najnowszej i innowacyjnej technologii prania tunelowego w BLUE EDITION oraz nowatorskim podejściem do procesów prania i płukania oraz odzysku i wykorzystania z niego wody uzyskano bardzo niskie wskaźniki zużycia świeżej wody, energii i środków chemicznych bez pogarszania jakości prania.

Dodatkowo w strefie płukania zastosowano przeciwapływowy obieg wody. Pralnica tunelowa BLUE EDITION jest szczególnie polecana do prania bielizny typu hotelowego oraz jeżeli udział bielizny typu szpitalnego jest nie większy niż 35%.

6. Najczęściej występujące błędy wynikające z procesu prania przemysłowego

6.1. Znaczne, miejscowe osłabienie włókna w pranych ręcznikach hotelowych po wielokrotnym procesie prania lub niewłaściwe, niezgodne z zaleceniem stosowanie środków piorących.

Organoleptyczna ocena reklamowanych ręczników po praniu wskazuje na znaczne osłabienie tkaniny, z której wykonano ręczniki do tego stopnia, że nastąpiło przerwanie nici osnowy. W jednym z ręczników uszkodzenie powstało na skutek całkowitego przzerwania jednego z układu przędzy w tkaninie i dość łatwo ulega dalszemu rozerwaniu pod wpływem niewielkiej siły. W drugim ręczniku nie nastąpiło całkowite przerwanie nici osnowy w tkaninie, a jedynie przerwaniu uległa podstawowa przędza osnowy i nastąpiło rozciągnięcie tego miejsca do zlikwidowania pętelek. Powoduje to charakterystyczne wybrzuszenie tkaniny frotte. Uszkodzenia pokazano na poniższych zdjęciach.



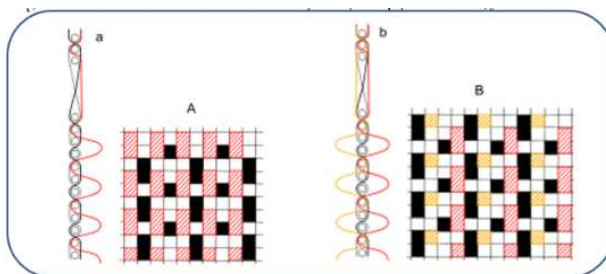
Rys. 4. Zdjęcie dziur w ręcznikach przesłanych do analizy. Po lewej stronie fragment ręcznika z całkowitym przzerwaniem nitów, po prawej inny ręcznik z przzerwaniem tylko nici osnowy zasadniczej i miejscowym rozciągnięciem osnowy pętelkowej.

Tkanina frotte z okrywą pętelkową dwustronną, taka z jakiej wykonano analizowane ręczniki, wytwarzana jest na specjalnych krosnach z układu dwóch osnów i wątku. Osnowa podstawowa tworząca strukturę tkaniny, w czasie tkania naprężona, powinna być wykonana z mocnej przędzy decydującej o wytrzymałości tkaniny na rozrywanie. Drugi układ nici osnowy tworzący pętelki powinien być wykonany z przędzy miękkiej, o dużej chłonności wody.

Technika tkania polega na wprowadzaniu grup (trzech, czterech lub pięciu) wątków, w odległości kilku milimetrów od krawędzi tkaniny, a następnie dosunięciu całej grupy do krawędzi. W trakcie tego zabiegu z lekko naprężonej osnowy powstaje okrywa pętelkowa. W zależności od układu pokryć osnowowych w grupie, pętelki tworzone są na górnej, dolnej lub obu powierzchniach tkaniny.

W zależności od tego, czy tkanina jest trój-, cztero- czy pięciowątkowa, bidło wykonuje dwa, trzy lub cztery krótkie skoki i jeden długi. Ten cykl jest powtarzany. Krótkie skoki tworzą grupę wątków, która zaciska osnowę pętelkową. Długi skok powoduje przesunięcie całej grupy do krawędzi tkaniny. Po mocno naprężonej osnowie podstawowej cała grupa przesuwa się swobodnie, ale lekko naprężona osnowa pętelkowa, zaciśnięta między grupą wątków, zostaje sfalowana i tworzy pętelkę.

Sploty tkackie stosowane do tworzenia tkanin frotte to trój-, cztero- lub pięcioletkowe osnowowe odmiany splotu rypсового. Na rysunku poniżej pokazano sploty trójwłokowych tkanin frotte z okrywą jednostronną (A) i z okrywą dwustronną (B), utworzone ze splotu rypсового nieregularnego.



Rys.5. Schemat tworzenia pętelek w tkaninie frotte. A – tkanina frotte z jednostronną okrywą pętelkową, B – tkanina frotte z dwustronną okrywą pętelkową.

Wykonano ocenę ubytku masy powierzchniowej i wytrzymałości na zrywanie ręcznika frotte nowego i po wielokrotnym praniu.

Tabela 2. Wyniki pomiaru masy powierzchniowej i wytrzymałości na zrywanie ręczników (PN-EN 12127:2000), (PN-EN ISO 13934-1:2013-07).

Wyznaczany parametr	ręcznik „nowy”	ręcznik „używany”
Masa powierzchniowa średnia, g/m ²	450±7	358±6
Wartość maksymalna	460	545
Wartość minimalna	440	528
Odchylenie standardowe	7,57	6,48
siła zrywająca, N	380	340
Wydłużenie, %	10,0	15,0
Wartość siły zrywającej minimalna/maksymalna, N	356/399	199/379
Odchylenie standardowe siły zrywającej	16,64	79,0

Próbki tkaniny wycięte z ręcznika „nowego” i „używanego” poddano obróbce w wodnym roztworze 0,1% Błękitu metylenowego w temperaturze 80 °C w czasie 5 min. Uzyskane wyniki przedstawiono na zdjęciu poniżej.



Rys. 6. Zdjęcie oceny uszkodzenia włókna bawełny w wyniku działania czynników utleniających. Po lewej stronie- z ręcznika nowego, po prawej z ręcznika pranego.

Wykonany test wskazuje na znaczne uszkodzenie chemiczne włókna bawełny, z której wykonane są ręczniki po wielo-

krotnym praniu. Test z Błękitem metylenowym jest powszechnie polecany do oceny stopnia uszkodzenia włókna bawełny pod wpływem środków utleniających. Im bardziej uszkodzone włókno tym intensywniej zabarwia się na kolor błękitny. Badane ręczniki, zarówno nowy jak i po praniu, zawierają znaczne ilości środka rozjaśniającego, dlatego obie próbki zabarwiają się na kolor niebieski. Jednak próbka z ręcznika używanego, wielokrotnie pranego, zabarwia się zdecydowanie bardziej intensywnie. Świadczy to o znacznej degradacji włókna bawełny w wyrobie, co w konsekwencji powoduje osłabienie tkaniny i wyjaśnia możliwość powstawania opisanych wyżej uszkodzeń.

Na podstawie wykonanych obserwacji i przedstawionych powyżej wyników badań uszkodzenia w ręcznikach powstały na skutek istotnego osłabienia przędzy osnowy podstawowej w tkaninie frotte. Osłabienie to jest spowodowane prawdopodobnie intensywnym użytkowaniem tych ręczników i poddawaniu ich częstemu procesowi prania. Dbalność o usunięcie wszelkich plam i zanieczyszczeń w czasie użytkowania wymusza stosowanie agresywnych środków piorących, częstego zapierania plam - detaszowania. Powoduje to degradację celulozy i osłabienie ręcznika. Wyniki oceny wytrzymałości wskazują, że ręcznik wielokrotnie prany wykazuje bardzo dużą zmienność siły zrywającej od 379 N do 199 N. Tak duże różnice w wielkości siły zrywającej w obrębie jednego ręcznika wskazują na duże chemiczne uszkodzenie włókna, na co zresztą wskazują również wyniki zabarwienia włókna Błękitem metylenowym.

W obecnych warunkach, intensywnego użytkowania tego typu wyrobów tekstylnych, nie możliwe jest pogodzenie wysokich wymagań estetycznych bez konieczności stosowania relatywnie agresywnych środków piorących. Oczywiście należy bardzo skrupulatnie przestrzegać optymalnych warunków prania, które w znacznym stopniu decydują o stopniu degradacji włókna.

6.2. Innym przykładem reklamacji pranych ręczników do użytku w hotelach, w odróżnieniu od przedstawionych wyżej, były ręczniki frotte kolorowe. Wykonane są z wysokogatunkowej bawełny o wysokiej gramaturze, z pojedynczą lub podwójną pętelką.



Rys. 7. Wszywka ręcznika przekazanego do badań.

Informacje zamieszczone na przedstawionej wyżej wszywce:

- wyrób wykonany w 100% z włókna bawełny,
- pranie normalne w temperaturze nie przekraczającej 60°C,



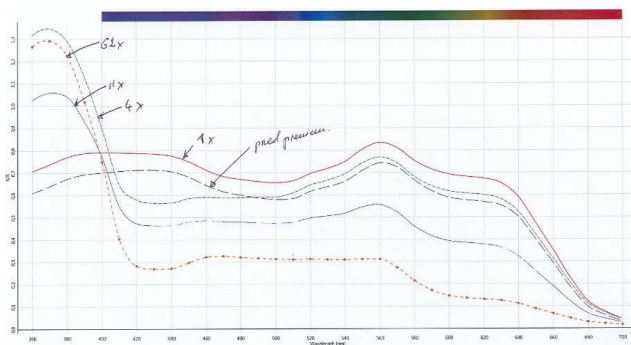
- nie bielić (nie chlorować)
- nie prasować !



- nie czyścić chemicznie!
- suszenie bębnowe przy zredukowanych obrotach.

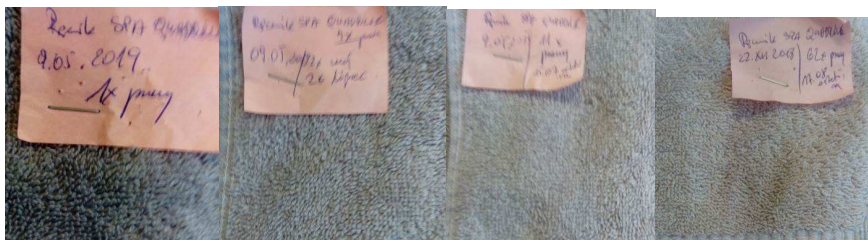


Dodatkowo wszywka zawiera informację o praniu ręcznika osobno, trzykrotnie w kąpeli piorącej stosując proszek nie zawierający rozjaśniaczy optycznych. Zwykle jest to proszek zalecany do prania odzieży kolorowej. Taka informacja może świadczyć, że tkanina z której wykonano ręcznik była barwiona barwnikiem reaktywnym i w procesie barwienia zaoszczędzono wodę do całkowitego usunięcia barwnika, który nie przereagował z włóknem.



Rys. 8. Krzywe widmowe funkcji K/S ręczników przekazanych do badań.

Z przedstawionych krzywych widmowych wyraźnie widoczny jest niezgodny z zaleceniem producenta ręczników sposób prania w kąpeli zawierającej środki optycznie rozjaśniające. Spowodowało to widoczne na zdjęciach rys. 9. rozjaśnienie barwy ręcznika, co mogło również wystąpić po wielokrotnym procesie prania. ale nastąpiło nierównomierne, z widocznymi odbarwieniami, spowodowanymi występowaniem w proszkach do prania wyrobów białych, a w takich występują tylko rozjaśniacze optyczne, również środków utleniających, mogących degradować barwnik.



Rys. 9. Charakterystyczna zmiany barwy ręczników po kolejnych zwiększonych liczbach prañ.

Literatura

1. Profesorowie Politechniki Łódzkiej 1945 – 2005, Wydanie nakładem Politechniki Łódzkiej.
2. Poradnik Inżyniera -Włókiennictwo, tom 2, WNT W-wa 1988/ Jerzy Kalinowski, Antoni Milczyński.
3. Politechnika Łódzka Informator Łódź, 1995.
4. Rybicki E. Problemy konserwacji wyrobów w łókienniczych PAN, Łódź 2008.
5. Bianchetti G., O., Devlin G., L., Seddon K., R., Bleaching systems in domestic laundry detergent: a review, RSC Adv. 2015, **5** 65365-65384.
6. Prus. S., Bielenie chemiczne włókien celulozowych, XXXI Seminarium Polskich kolorystów, Ustroń-Jaszowiec, 2015.
7. Denter H., Poulakis K., Schollmeyer E.; Textilveredlung nr 3/4, s.50 (1996)
8. Müller-Litz W., ITB Farb/Druck nr 3, s.32 (1997).
9. Cai J., Y., Evans D., J., Smith S., M.; AATCC Review , December 2001, s. 31.
10. Hebeish A., Hashem M., Shaker N., Ramadan M., El-Sadek B., Carbohydrate Polymers 78, (2009) 961-972.
11. Milczyński A., Zgorzelski S., Maszyny i urządzenia do konserwacji wyrobów włókienniczych, skrypty PŁ. Łódź 1977 r.
12. <https://pl.kreussler-chemie.com>.
13. <https://wfk.de/en/institute>.

ISBN 978-83-944176-3-5