



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00235**

(22) Data de depozit: **30/04/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2021 BOPI nr. **11/2021**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE ȘI
PIELĂRIE-SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **CRUDU MARIAN,
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, ET.1, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;**

• **BADEA ELENA, STR.VASILE LASCĂR,
NR.100, ET.4, AP.13, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MICU MARIA-CRISTINA,
STR.GENERAL RADU R.ROSETTI, NR.6,
SC.B, AP.15, ONEȘTI, BC, RO;**
• **ȘENDREA CLAUDIU, STR.PAJIȘTEI,
NR.30, BL.3, ET.8, AP.81, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MIU LUCREȚIA, STR.PRUNARU NR.1,
BL.9, SC.C, ET.4, AP.85, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE PROTEINE RECUPERATE DIN DEȘEURI DE PIELE ȘI EXTRACTE DIN ALGE BRUNE ȘI PROCEDEU PENTRU BIOTĂBĂCIREA PIEILOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții utilizată pentru tăbăcirea pieilor nepiclate în industria de prelucrare a pieilor. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de prelucrare a 30% deșeuri de piele bovină netăbăcită cu 50% apă industrială și 1% acid citric, într-un vas de reacție prevăzut cu manta și sistem de agitare, timp de 12 h, la temperatura de 90°C, corectarea pH la 6 cu maximum 1% oxid de magneziu, răcirea materialului proteic până la 25...29°C, adăugarea a 4,5% alginat de sodiu, cu agitare, timp de 3 h,

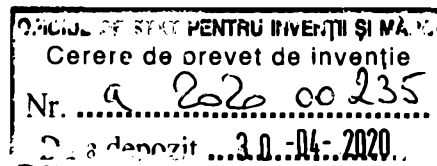
funcționalizarea materialului aldehidico-proteic cu 12% peroxidat de potasiu, sub agitare intermitentă timp de 24 h, reacția de oxidare fiind oprită prin adăugarea a 1,5% etilen glicol, cu agitare timp de 30 min, rezultând o compoziție limpede de biotantant având un pH de 4,8...5,2, 18,4...23% substanță dermică, 6...7% cenușă, conținut de oxid de crom sub 0,3% și 24,4...30,5% substanță uscată.

Revendicări: 2



**COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE PROTEINE RECUPERATE DIN DEȘEURI DE PIELE
ȘI EXTRACTE DIN ALGE BRUNE ȘI PROCEDEU PENTRU BIOTĂBĂCIREA
PIEILOR**

DESCRIERE



Invenția se referă la obținerea și utilizarea unei noi compoziții originale pentru biotăbăcirea pielor.

Compoziția pentru biotăbăcire ALGACOL se obține prin prelucrarea unor deșeuri/subproduse greu de gestionat, rezultate în industria de pielărie, respectiv ștuțuitura de piei gelatină (piei netăbăcite) în vederea extragerii componentelor proteice valoroase sub forma unor hidrolizate de collagen. În materialele proteice astfel obținute (prin hidrolize slab acide) se adaugă alte substanțe naturale polialdehidice extrase din alge brune (sub forma de alginat de sodiu). Materialul aldehidico- proteic astfel obținut se funcționalizează (prin oxidare cu periodat de potasiu) pentru creșterea reactivității și implicit a caracterului tanant.

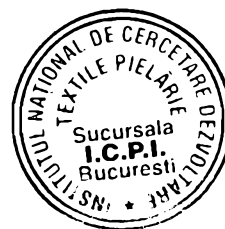
Este cunoscut faptul că industria de prelucrare a pieilor se confruntă în ultima vreme cu serioase probleme din punct de vedere al protecției mediului, legate mai ales de utilizarea unor substanțe chimice recunoscute pentru impactul lor negativ asupra mediului și populației, de consumul mare de apă și nu în ultimul rând datorită generării unor mari cantități de deșeuri.

Din larga gamă de substanțe chimice utilizate la prelucrarea pieilor, recunoscute pentru potențialul lor ecotoxic (compuși organo-stanici, nichel, plumb, cadmiu, crom, unele amine) o atenție specială se acordă conținutului de metale grele, din cauza efectelor ce le pot produce în timp, prin acumulare.

Principala sursă de metale grele este dată de operația de tăbăcire minerală care utilizează pe scară largă la nivel mondial săruri bazice de crom, acest sistem de tăbăcire fiind din ce în ce mai contestat și pus sub o presiune continuă a organizațiilor ecologice și a reglementărilor internaționale pe considerente de poluare și de toxicologie [1-2].

Atât pe plan internațional, cât și pe plan național s-au găsit soluții viabile prezentate în articole și brevete pentru înlocuirea parțială sau chiar totală a sărurilor de crom la tăbăcirea pieilor, multe dintre ele propunând tot săruri anorganice pe bază de metale mai puțin toxice (aluminiiu, zirconiu, titan), dar în ultima vreme a mai apărut o altă presiune, a autorităților de gospodărire a apelor care incriminează utilizarea în exces la tăbăcire a produselor minerale și a electroliților neutri (greu de înlăturat din efluenți) [3-7].

Prin urmare reducerea nivelului agenților de tăbăcire minerali (metalici) este noua provocare a cercetării din domeniul chimiei și tehnologiei pieilor, principala orientare fiind impunerea tăbăcirilor "bio" curate (naturale, organice, cu extracte vegetale modificate fizico-chimic) [8].



O alta problemă care preocupă comunitatea internațională este și politica de mediu legată de economia circulară [9-10].

Industria de prelucrare a pieilor este recunoscută ca o mare generatoare de deșeuri, iar o gestionare și utilizare eficientă constituie un pas important în eco-eficientizarea și apropierea acestei industrii de modelul economiei circulare (zero deșeuri).

Această propunere de brevet cumulează noile tendințe prin rezolvarea problemelor legate de recuperarea și reutilizarea unor deșeuri greu gestionabile din industria de pielărie (economia circulară) și reducerea agenților pe bază de săruri bazice de crom utilizați la tăbăcirea pieilor.

Obținerea noilor bioproduse și utilizarea lor la tăbăcirea pieilor conform invenției rezolvă unele din problemele menționate prin aceea că:

- conferă noi valențe tehnologice ale produselor cu conținut proteic prin utilizarea în amestec cu polialdehide din alge brune și creșterea reactivității acestora prin funcționalizare.
- noul bioprodus poate înlocui cu succes compoziții utilizate curent în tehnologiile industriale care conțin compuși cu eco-toxicitate ridicată (săruri de crom și alți compuși anorganici greu de înlăturat la epurarea efluenților)

Avantajele obținerii compoziției și respectiv aplicării procedurii conform invenției constau în faptul că:

- pentru obținerea compoziției tanante se valorifică deșeuri provenite din propria industrie;
- compoziția destinată tăbăcirii pieilor se obține printr-un procedeu relativ simplu și puțin costisitor;
- utilizarea compoziției la tăbăcirea pieilor nu modifică esențial tehnologiile curente (chiar simplificându-le prin eliminarea operației de piclare și reducând drastic conținutul de sare neutră/NaCl din efluenți);
- se obțin semifabricate de piei tăbăcite fără conținut de crom (de tip wet white), cu caracteristici fizico-chimice la nivelul de performanță impus de standardele internaționale pentru acest tip de semifabricat;
- temperatura de contracție (care caracterizează rezistența hidrotermică/gradul de stabilizare a țesutului colagenic) a pieilor tăbăcite este similară celor tanate cu extracte naturale/vegetale (80°C) dar cu versatilitate la diversificarea sortimentală, mai ales coloristică (pieile wet white obținute având culori deschise, aproape albe, ceea ce conferă posibilitatea de a se colora pieile în culori pastel și albe);
- permite o mai largă valorificare a deșeurilor de piei tăbăcite (fără conținut de crom și alte substanțe cu eco-toxicitate recunoscută);
- contribuie la diminuarea cheltuielilor din tăbăcării cu depozitarea și/sau transportul deșeurilor solide (care nu conțin crom) precum și a costurilor de epurare a apelor reziduale;
- permite eco-etichetarea produselor confecționate din pieile obținute cu procedura și compoziția propusă pentru tăbăcirea pieilor;



- utilizarea compozitiei și procedurii la tăbăcirea pieilor contribuie la menținerea sănătății mediului și a oamenilor (de la operatorii din tăbăcării până la utilizatorii produselor confecționate din piei prelucrate cu compoziția de ALGACOL și procedura propusă)

EXEMPLUL 1

Compoziția pentru biotăbăcirea pieilor, ALGACOL se obține într-un vas de reacție prevăzut cu mantă pentru reglarea temperaturii și sistem de agitare cu turație reglabilă în care se introduc 30% deșeuri de piele bovină netăbăcite, în prealabil mărunțite (ștuțuitura de piei cenusărite și decalcificate), 50% apa industrială, 1% acid lactic (de uz tehnic) agitându-se cu intermitență timp de 12 ore la temperatura de 90°C, hidrolizatul de collagen astfel obținut având un pH de aproximativ 4, care se corectează până la pH= 6 cu maximum 1% oxid de magneziu, materialul proteic răcindu-se până la 25-29°C după care se adaugă 4,5% alginat de sodiu continuându-se agitarea până la completa dizolvare a acestuia (3 ore), materialul aldehydico-proteic se funcționalizează prin oxidare cu 12% periodat de potasiu sub agitare intermitentă timp de 24 h, reacția de oxidare fiind oprită cu 1,5% etilen glicol agitându-se încă 30 min., compoziția astfel obținută cu un pH=4,8-5,2, cu un conținut de substanță dermică de 18,4-23,5%, cenușa 6-7%, fără conținut de Cr₂O₃, iar substanța uscată 24,4-30,5%.

Caracteristicile fizico-chimice ale compozitiei obținute conform invenției sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1: Caracteristici fizico-chimice ale noului biotanant ALGACOL

Nr. crt.	Caracteristici	UM	Valori obținute	Standardul de metodă
1	Materii volatile	%	69,5-75,5	SR EN ISO 4684-2006
2	Substanța uscată	%	24,4-30,5	SR EN ISO 4048-2008
3	Azot total	%	3,5-4,5	SR EN ISO 5397-1996
4	Cenușa	%	6,0-7,0	SR ISO 4047-2002
5	Substanță dermică	%	18,4-23,5	SR ISO 5397-1996
6	Oxid de crom	%	Nedetectabil <0,3	SR EN ISO 5398-2008
7	Valoare pH	Unit pH	4,8-5,2	STAS 8619/3:1990

EXEMPLUL 2

Procedeul de biotăbăcire utilizând compoziția biotanantă ALGACOL sub formă de soluție (definită în exemplul nr. 1) pentru realizarea unor semifabricate de piele tăbăcită fără crom (de tip wet white) caracterizat prin aceea că se dozează 50% produs ALGACOL raportat la greutatea pieilor bovine cenusărite decalcificate și sămăluite aflate în flota formată din 70% apă de 25-30 °C, 4% sare, cu o densitate de 1.045 g/cm³, pH=7-7,5 care după adaugarea biotanantului ALGACOL scade până la aproximativ 5, în butoi (7-10 rot/min) agitându-se timp de 6 ore, pieile



rămân în flotă peste noapte, a 2-a zi flota având o valoare de pH de aproximativ 5,2, iar pieile fiind complet pătrunse de agentul tanant, pentru bazificare (fixarea tăbăcirii) se utilizează maximum 1% agent de bazificare (pe bază de oxid de magneziu) până la o valoare de pH de aproximativ 8, pieile astfel tăbăcite prezintă o temperatură de contracție de 75-84°C, un conținut de substanță dermică de 77-82,5% , conținut de oxizi metalici de 0,1-0,2%, conținut de oxid de crom nedetectabil, cenușă 4-5%.

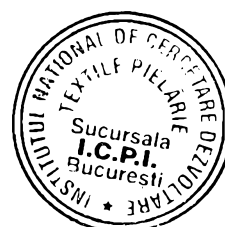
Caracteristicile pieilor tăbăcite rezultate în urma utilizării compoziției și procedurii de tanare conform invenției sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2: Caracteristicile fizico-chimice ale pieilor wet white rezultate în urma tăbăcirii cu compoziția aldehydico-proteică funcționalizată conform invenției.

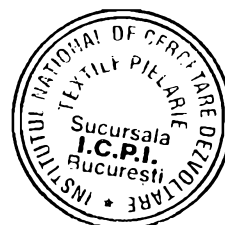
Nr. crt.	Caracteristici	UM	Valori obținute	Standardul de metodă
1	Materii volatile	%	12,5-19	SR EN ISO 4684-2006
2	Substanța uscată	%	81-87,5	SR EN ISO 4048-2008
3	Azot total	%	14-15	SR EN ISO 5397-1996
4	Cenușă	%	4-5	SR ISO 4047-2002
5	Substanță dermică	%	77-82,5	SR ISO 5397-1996
6	Oxid de crom	%	Nedetectabil <0,3	SR EN ISO 5398-2008
7	Oxizi metalici	%	0,1-0,2	Metoda ICPI
8	Valoare pH extract apos	Unit pH	6-7	STAS 8619/3:1990
9	Temperatură de contracție	°C	75-84	SR EN ISO 3380/2003

Bibliografie

1. Hedberg YS, Lidén C, Odnevall Wallinder I. Chromium released from leather - I: exposure conditions that govern the release of chromium (III) and chromium (VI). Contact Dermatitis. 2015;72(4):206–215. doi:10.1111/cod.12329
2. Oruko RO, Selvarajan R, Ogola HJO, Edokpayic JN, Odiyoc JO, Contemporary and future direction of chromium tanning and management in sub Saharan Africa tanneries, Process Safety and Environmental Protection, 2020;133:369-386. doi:10.1016/j.psep.2019.11.013
3. Cerere de brevet A/00823/15.11.2016 Compozitie si procedeu pentru pretanarea pieilor cu derivati proteici si oxizi metalici, obtinuti din deseuri, autori: Crudu M, Maier S, Rosu L, Crudu A, Popescu M.
4. Cerere de brevet A/00984/28.11.2018 Compozitie si procedura pentru retanarea pieilor bovine, autori: Crudu M, Niculescu M, Constantin A.
5. Cerere de brevet A 00701-31.10.19 Procedeu ecologic de obținere a unor suporturi colagenice destinate industriilor creative, autori: Crudu M, Badea E, Micu MC, Sendrea C, Miu L.



6. Patent US7651531B2 Bio-tanning process for leather making.
7. Brevet DK/EP2984187T3 Procedure for treating a substrate made from animal fibers with solid particles and a chemical formula containing a color
8. Raport Social și de Mediu - Industria europeană de pielărie,
9. <http://cotance.com/socialreporting/SER/ESERRomanian.pdf>
10. Li Y, Guo R, Lu W. et al. Research progress on resource utilization of leather solid waste. J Leather Sci Eng 1, 6 (2019). doi:10.1186/s42825-019-0008-6
11. From leather waste to functional leather, Authors: María José Escoto Palacios, María Ángeles Pérez, Limiñana Francisca Arán Ais. Edited by: Instituto Tecnológico del Calzado y Conexas, 2016 INESCOP, Elda.
12. <http://www.microtan.eu/es/results/publicaciones/59-from-leather-waste-to-functional-leather/file>



A stylized handwritten signature in black ink.

REVENDICĂRI

1. Compoziție, ALGACOL pentru biotăbăcirea pieilor caracterizată prin aceea că este obținută pornind de la 30-35% deșeuri de piele netăbăcită (ștuțuitură de piele cenușărită, decalcificată, degresată și mărunțită) care se hidrolizează (într-un vas de reacție cu posibilități de reglare a temperaturii și agitării) cu 45-50% apă industrială, 0,5-1,5% acid lactic (tehnic) cu agitare intermitentă (600-1600 rot/min) la o temperatură de 85-95 °C timp de 8-16 ore, materialul proteic (colagenic) este răcit (sub 30°C), i se adaugă 0,5-1% oxid de magneziu pentru ridicarea valorii pH-ului de la 4-4,5 până la 5,5-6,5, se adaugă 4,5-5,5% alginat de sodiu (de uz industrial) sub agitare (continuă) timp de 3-4 ore, după care, grupele proteice și aldehidice naturale se funcționalizează prin oxidare, adăugându-se 10-15% periodat de potasiu (de uz tehnic), oxidarea oprindu-se după 18-24 ore prin adăugarea de 1-1,5% etilen glicol agitându-se timp de 30-40 min, rezultând o compoziție limpede, cu pH=4,8-5,2, cu un conținut de substanță uscată 24,4-30,5%, azot total 3,5-4,5%, substanță dermică 18,4-23,5%, cenușă 6-7%, fără conținut de oxizi de crom, utilizabilă la biotăbăcirea pieilor.

2. Procedeu pentru biotăbăcirea pieilor nepiclate (decalcificate, degresate, sămăluite) utilizând compoziția biotăbăcitor ALGACOL preparată conform revendicării nr. 1 caracterizată prin aceea că implică dozarea unei cantități de 40-50% compoziție calculată la substanța activă și greutatea pieilor gelatină aflate într-un butoi (7-10 rot/min) cu 40-100% apă (industrială) la temperatura de 20-30 °C, 2-4% sare, având un pH inițial de 6-7,5, iar după 2-3 minute de la adăugarea compoziției tanante valoarea pH-ului flotei de tăbăcire coboară la valori cuprinse între 4,8-5,3, agitarea pieilor în butoi continuând timp de 6-8 ore, apoi pieile rămân în flotă (static) peste noapte, a 2-a zi după o agitare de 10-15 min. se adaugă agentul de bazificare (pe bază de oxid de magneziu) în cantitate de 0,5-1,5% pentru atingerea unei valori finale de pH a flotei cuprinsă între 7,8-8,3 și o temperatură de contracție a pielor de 75-84°C agitându-se 4-5 ore, rezultând semifabricate de piei de tip wet white (tăbăcite fără crom), cu un conținut de substanță dermică 77-82,5%, cenușă 4-5%, azot total 14-15%, valoare pH extract apos 6-7, conținut oxizi metalici 0,1-0,2%, cu față netedă deschisă la culoare (aproape albă) cu creștere de volum evidentă.

