



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00191**

(22) Data de depozit: **10/03/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. 5/2015

(73) Titular:

• **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;*
• **DESELNICU VIORICA,**
*STR.DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*

• **ALBU FLORICA LUMINIȚA,**
*CALEA FERENTARI NR.23, BL.129 B, SC.3,
ET.4, AP.82, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;*

• **DESELNICU DANA CORINA,**
*DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;*
• **CRUDU ANDRA MANUELA,**
*PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**RO 127529 B1; M. CRUDU, V. DESELNICU,
D. CORINA DESELNICU, L. ALBU,**
**"VALORIZATION OF TITANIUM METAL
WASTES AS TANNING AGENT USED IN
LEATHER INDUSTRY", ELSEVIER,**
PP. 1-9, 2014

(54) **PRODUS ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A PIEILOR
TĂBĂCITE FĂRĂ CROM**



1 Invenția se referă la un produs și un procedeu de obținere a pieilor tăbăcite fără crom
cu aplicații în domeniul prelucrării pieilor.

3 Încă de la începutul secolului XX, tanarea cu crom a creat un produs tranzacționabil
universal sub formă de piei wet-blue. Acest produs intermediar, piei wet-blue, este cumpărat
5 și vândut în întreaga lume și reprezintă baza pentru mai mult de 80% din producția totală
mondială de piele [1].

7 Pieile wet-blue se obțin din piei brute prin metoda clasică de tanare cu sulfat de crom,
care este procedura de tanare standard. În general, agenții de tanare pe bază de crom (III) sunt
9 absorbiți, în condiții tehnologice tipice, în proporție de 60...80% din cantitatea oferită (oferta
tipică: 80...90 kg săruri de Cr/t de piele gelatină), cu 3...7 kg Cr³⁺/t de piei brute (2...7g Cr (III)/Lt
11 de flota de tanare reziduală), evacuate cu efluentul final de proces. În acest cadru industrial,
nivelul ridicat de exces de produs de tanare pe bază de Cr (III) rămâne o amenințare potențială
13 și un risc pentru mediu sau contribuie în mod semnificativ la cantitatea de poluanți recalcitranți.
Prin urmare, există o presiune mare asupra specialiștilor tăbăcari pentru reducerea nivelului
15 agenților tananți pe bază de Cr (III), utilizați la fabricarea pieilor și evacuării acestora în efluentul
final care merge la stația de epurare a tăbăcăriei.

17 Chiar dacă nu există legislație sau norme care să prevadă absența cromului (III) în piele,
s-au stabilit concentrații maxime admise pentru crom total sau conținutul de crom (III) în
19 extractele de piele, în timp ce o cerință legislativă mai strictă a fost impusă pentru crom (VI) -
absent (nedetectabil) în pieile finite. Cromul (VI) și sărurile sale sunt clasificate drept
21 cancerigene, nu sunt utilizate pentru tanare și sunt absente în mod normal în sărurile de crom
(III) utilizate la tăbăcire.

23 Sectorul industrial de pielărie produce, de asemenea, deșeuri de piele. În tăbăcărie,
numai 1/3 din pielea brută este transformată în piele finită, în timp ce restul sunt deșeuri care
25 trebuie depozitate/incinerate. Deșeurile de piele conțin crom (III), ca urmare a procesului de
tăbăcire. Deșeurile de piele cu conținut de crom sunt considerate toxice pentru mediu și om, iar
27 acest lucru reprezintă o problemă importantă de mediu pentru industria de pielărie - încălțăminte
în ultimele decenii. De asemenea, o mare problemă o reprezintă și costurile de gestionare a
29 deșeurilor de piele.

Pe de altă parte, interesul privind impactul produselor din piele asupra sănătății și
31 bunăstării consumatorului sunt progresiv în creștere. Sunt discuții cu privire la substanțele
chimice periculoase conținute de bunurile de consum din piele. Cumpărătorul și publicul acordă
33 o atenție tot mai mare acestui fenomen, care este determinat de introducerea de către autorități
a unor reglementări relevante și a unor noi etichete de către organizații private.

35 Din aceste motive, în ultimii ani, specialiștii din sectorul de pielărie au investigat noi
produse tanante care să confere pieilor proprietăți similare celor date de sărurile de crom (III).

37 Ca urmare, Al (III), Zr (IV) [2, 3], Ti (III și IV), sărurile de Fe [8], sărurile lor mixte [9], și,
cel mai recent, nano-silicați [10] și silicații de sodiu [11] au fost testați ca agenți minerali de
39 tanare pentru înlocuirea parțială sau totală a cromului pentru obținerea unui produs intermediar
semi-procesat reversibil sau ireversibil - piele tăbăcită "wet-white".

41 Se cunoaște faptul că Ti(IV) formează compuși cu proprietăți tanante, dar obținerea
acestora este dificilă deoarece sărurile de titan pot hidroliza complet cu separarea acidului
43 metatitanic insolubil în apă (TiO₃H₂). Pentru a putea fi utilizați la tanarea pieilor, compușii pe
bază de sulfați de titan se maschează cu formiat, ftalat, glutamat, citrat, tartrat, acetat și se
45 bazifică cu agenți de tipul sulfit de sodiu/oxid de magneziu/amoniac, hexametilen tetramină;
la pH scăzut, se fixează în piele datorită complexilor sub formă de H⁺ O₄S(TiO)_nSO₄⁻ + H, care
47 reacționează cu grupele funcționale ale colagenului, dar și prin interpunere fizică în spațiile
interfibrilare ale colagenului (fig. 1).

Se cunoaște faptul că Zr(IV) formează complecși cu structuri tetramere (fig. 2). Hidroliza ușoară a complecșilor de zirconiu și precipitarea lor sub formă de oxihidrați conduc la formarea de depozite albe de oxid în interiorul structurii fibroase ale collagenului, care stabilizează structura collagenului și conferă culoare albă și plinătate foarte bună pieilor. Totuși, după unii autori, compușii tananți de Zr se leagă la grupele polare aminice ale catenelor laterale ale collagenului, grupele carboxilice rămânând neblockate, astfel încât o piele pretanată cu săruri de zirconiu nu împiedică legarea ulterioară a cromului de retăbăcire la grupele carboxil [12].

Se cunosc brevete care descriu compoziții de tanare, după cum urmează:

Se cunoaște, din documentul de brevet **CN 101033494 (A)**, o compoziție tanantă, care conține silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, sulfat de zirconiu și sodiu de sinteză, care poate fi utilizată la tanarea pieilor, conducând la piei cu o temperatură de contracție de 105°C [13].

Se cunosc, din documentele de brevet **RU 2103372 [14]** și **RU 2112809 (C1)**, compoziții tanante pe bază de sulfat de titanil, obținute prin procedee care implică cristalizări, filtrări și tratamente de precipitare complicate și cu preț de cost ridicat [15].

Conform brevetului **JP 2006213915 (A)**, se cunoaște o compoziție tanantă pe bază de dioxid de titan prin modificarea suprafeței și acoperire prin stropire cu dioxid de siliciu [16].

Conform brevetului **IT 1262542 (B)**, se cunoaște un procedeu de pre-tăbăcire a pieilor pentru obținerea de piei tăbăcite fără crom, utilizând produse pe bază de săruri de titan, care se desfășoară în flota de piclare, apoi se lasă pieile într-un mediu umed pentru încă 30 h înainte de tăbăcirea propriu-zisă și operațiile de prelucrare ulterioare, procedeu ce implică o durată mare de procesare a pieilor [17].

Conform cererii de brevet **EP 0290143 (A1)**, se cunoaște o compoziție tanantă pe baza unui amestec de ioni de aluminiu (III) și titan (IV), mascați cu un acid poli(hidroxi)monocarboxilic și o sare bazică a unui metal alcalin și un proces de pre-tanare, tanare și re-tanare a pieilor folosind agentul tanant singur sau în conjuncție cu alți agenți tananți [18].

Pe plan național, se cunosc brevete, de exemplu **RO 103051 (B1)**, **RO 103050 (A2)** și **RO103050 (B1)**, care prezintă compoziții tanante pe bază de săruri de crom și aluminiu, și procedee de tanare a pieilor bovine. Aceste procedee au însă dezavantajul folosirii sărurilor de crom pentru tanare suplimentară sau retanare, chiar dacă sunt într-o proporție mai mică [19], [20], [21].

Factorul cheie în producția de piele tanată fără crom este pretanarea pieilor sub formă de piei wet-white.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea deseurilor de titan și zirconiu în compozițiile de tanare pentru a se obține piei tăbăcite fără crom.

Produsul de tanare conform invenției înlătură dezavantajele agenților tananți cunoscuți prin aceea că are în compoziție 8...15% acid sulfuric tehnic de concentrație minimum 95%, 3...10% deșeuri metalurgice nereciclabile (selecate astfel încât să aibă o compoziție de minimum 95% Ti, minimum 95% Zr, maximum 5% Al, maximum 1% Fe și maximum 0,5% V), 15...25% citrat de sodiu tehnic, 1,0...4% oxid de magneziu tehnic, care are aspectul unei pulberi de culoare alb-gris cu un conținut de 8...18% oxizi metalici de Ti și Zr, astfel încât să existe un raport între $TiO_2:ZrO_2$ care variază între 1:1 și 3:1, și are o valoare a pH-ului soluției de 10% de 1,8...2,2.

Procedeu de tanare a pieilor crude de bovine și ovine conform invenției pentru obținerea semifabricatelor de piei wet-white tăbăcite fără crom, care constă în aceea că utilizează produsul tanant obținut într-o cantitate echivalentă cu 2...6% oxizi metalici raportată la greutatea pielii gelatină, direct în flota de piclare cu parametrii 30...80% raport de flotă, pH = 2,7...3,1, temperatura 25...26°C, o densitate de 1,055...1,060 g/cm³, care scade pH-ul flotei până la valori

RO 130248 B1

de 1,1...1,3, cu timp de pătrundere în țesutul dermic de 10...20 min, după care se crește valoarea pH-ului flotei până la 3,7...3,9 când are loc fixarea în piele utilizând 1,5...2,5% agent de bazificare pe bază de oxid de magneziu, rezultând semifabricate de piei tăbăcite wet-white cu următoarele caracteristici: 7,5...10% conținut în oxizi metalici, 10...18% cenușă, 68...82°C temperatura de contracție, 3,6...4,1 pH-ul extractului apos.

Pielele wet-white obținute pot fi prelucrate în continuare într-o manieră cunoscută, pe echipamentele existente în tăbăcării, obținându-se piei fără crom.

Avantaje economice și ecologice:

- obținerea de "piei fără crom" în conformitate cu cerințele speciale pentru piei pentru tapițerie auto, piei pentru îmbrăcăminte;

- pieile wet-white reprezintă o nouă formă de stoc care poate fi comercializat ca și pieile wet-blue tăbăcite cu crom;

- punerea în aplicare a noului proces de tanare la scară industrială nu necesită echipamente sau investiții noi;

- nu există riscul de formare a Cr (VI);

- se obțin vopsiri strălucitoare, necesare mai ales pentru realizarea articolelor de modă;

- calitatea pieilor crust (retanate) este direct comparabilă cu cea rezultată din procesul convențional de tăbăcire cu crom;

- pieile nu conțin metale grele, putând fi folosite și de către persoanele alergice;

- se poate realiza o sortare mai bună a pieilor în faza de pretăbăcire ;

- efluenții fără crom sunt mai ușor și mai ieftin de tratat;

- deșeurile solide fără crom pot fi valorificate mai ușor și mai ieftin în agricultură ca îngrășământ, pentru fabricarea gelatinei, cleiului sau altor produse industriale;

- minimizarea costurilor prin reducerea poluării în procesul de fabricare a pieilor;

- eliminarea deșeurilor de piele cu conținut de crom, care reprezintă aproximativ 5...10% din greutatea pielii;

- pieile wet-white sunt mai biodegradabile decât cele wet-blue, contribuind la o producție mai durabilă în sectorul industrial de pielărie - încălțăminte.

Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Într-un vas de reacție antiacid prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, agitator tip ancoră și posibilitate de evacuare a gazelor rezultate în timpul sintezei, se introduc 48% apă industrială, 12% acid sulfuric tehnic de concentrație 95% și 7% deșeuri metalurgice nereciclabile, selectate astfel încât să aibă o compoziție de minimum 95% Ti, minimum 95% Zr, maximum 5% Al, maximum 1% Fe și maximum 0,5% V, cu agitare intermitentă și încălzire la 90°C până la completa lor dizolvare, după care se adaugă 20% citrat de sodiu dizolvat în prealabil în 25% apă și se continuă agitarea la temperatura de 90°C timp de 180 min, se răcește amestecul la 30...35°C și se adaugă 2,6% oxid de magneziu sub agitare 300 min, până la un pH final de 1,6 al compoziției sub formă de soluție, după care compoziția se filtrează, se concentrează și se deshidratează prin liofilizare sau atomizare, rezultând o pulbere de culoare alb-gris cu un conținut în oxizi metalici de titan și zirconiu de 15%, astfel încât să existe un raport între TiO_2 : ZrO_2 care este de 1:1 și o valoare a pH-ului soluției de 10% de 2,1. Produsul tanant obținut are în compoziție: 4,45% Ti, 4,40% Zr, 9,85 Mg, 0,28% Al, 0,18% Fe, 0,09% V.

Exemplul 2

Piei de bovine piclate se supun operației de tanare în butoi rotativ cu o turație de 7...14 rot/min, în flota de piclare având parametrii 50% raport de flotă, pH = 2,8...2,9, temperatura 25...26°C, o densitate de 1,060...1,055 g/cm³ cu o cantitate echivalentă a 5% oxizi metalici de titan și zirconiu din produsul de tanare mixt obținut, raportată la greutatea pieilor

gelatină, direct în flotă; când pH-ul flotei scade până la valoarea de 1,2, se agită 15 min, după care se controlează pătrunderea produsului tanant în piele prin vizualizarea culorii violet-albăstrui în secțiunea pielii, se continuă agitarea timp de 120 min, timp în care pieile devin deschise la culoare, iar flota transparentă și valoarea pH-ului flotei crește la valoarea de 1,8, după care se execută operația de bazificare prin adăugarea în flotă a 1,5% MgO tehnic raportat la greutatea pielii gelatină, se ridică temperatura flotei de la 25°C la 30°C și se rotește butoiul timp de încă 300 min, pH-ul final al flotei de tăbăcire fiind 3,9.

Pielele wet-white rezultate au o față netedă, aspect plăcut, culoare albă, plinătate foarte bună și o temperatură de contracție de 72°C, fapt ce permite efectuarea operațiilor mecanice ulterioare de stoarcere, despicare și egalizare. Caracteristicile chimice ale pieilor wet-white sunt: 2,2% substanțe extractibile, 3,83% oxizi metalici, 10% cenușă, 4,43 pH-ul extractului apos. Analiza elementală arată că pieile wet-white conțin: 1,38 mg/Kg Ti, 1,34 mg/Kg Zr. În continuare, pieile sunt prelucrate la retanare și finisare într-o manieră cunoscută.

Bibliografie

- [1]. Doeppert, F., *Leather International*, 2002, p. 14.
- [2]. Hancock R.A., S.T. Orszulik, R L Sykes, 1980, *Tannage with Aluminum salts. Part 2. Chemical basis of the reactions with polyphenols*, J. Soc. Leather Technol. Chem, 64(2), 32.
- [3]. Waldo W., Kallenberger, E., J.H. Hernandez, 1983, *JALCA*, 78(8), 217.
- [4]. Bi Yu Peng et al. 2007, *Novel Titanium (IV) tanning for leathers with superior hydrothermal stability II. The influence of organic ligands on stability and tanning power of Titanium sulfate solutions*, *JALCA*, 102(9), 261.
- [5]. A. C. Adiguzel Zengin, M. Crudu, S. S. Maier, V. Deselnicu, L. Albu, G. Gulumser, B. O. Bitlisli, B. Basaran, M. M. Mutlu, *Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers*, *Ekoloji: International Journal of Environment*, 82, 2012, doi: 10.5053/ekoloji.2011.823
- [6]. M. M. Mutlu, M. Crudu, S. S. Maier, D. Deselnicu, L. Albu, G. Gulumser, B. O. Bitlisli, B. Başaran, C. C. Tosun, A. C. Adiguzel Zengin, *Eco-Leather: Properties of Chromium-Free Leathers Produced with Titanium Tanning Material sObtained from the Wastes of Metal Industry*, *Ekoloji: International Journal of Environment*, 2013, în press <http://www.ekoloji.com.tr/?s=akademikb>.
- [7]. Ferrer J., Riquelme M.E., Segarra M., Galiana M.V., Navarro S., *Titanium-Tanned Leather*, *Proceedings of the 4th International Conference 'Advanced Materials and System'*, ICAMS 2012, Bucharest (România), 27th-29th September, pg. 543-548.
- [8]. Kleban, M., *Chrome-free Waterproof Leather*, US Patent Appl. 200601151738.
- [9]. Covington A.D., 1988, *Leather tanning process using Aluminum (III) and Titanium (IV) complexes*, US Patent 4731089.
- [10]. Liu, Y. et al, 2010, *An Environmentally Friendly Leather-Making Process Based on Silica Chemistry*, *JALCA*, Vol. 105.
- [11]. "WASSERGLAS": Verminderung von Gerbereiabfällen in der Lederherstellung, EU-Funded project, 2001-2003.
- [12]. Uchida J., Sugiyama T., Sudoh Y., Nakayama K., US Pat.6458 870/2002. *The Mechanism of Shrinking of Aluminum Tanned Collagen*, *J.S.L.T.C.*, 73,1.
- [13]. Liu Yan, CN101033494 (A), *Inorganic composite animal tanbark material*, 2007.
- [14]. Beljaev A.L., Bogatyrev V.A., Grabko A.I., Romanovich T.A., Sid KO R.P., Shtutsa M.G., RU2103372 (C1), *Method of preparing titanium tanning agents for Skin*, 1998.

RO 130248 B1

1 [15]. Beljaev A.L., Bogatyrev V.A., Grabko A.I., Romanovich T.A., Sid KO R.P.,
Shtutsa M.G., RU2112809 (C1), *Titanium tanning agent*, 1998.

3 [16]. Maier J., Schumachet K., Hasenzal S., Riedemann H., Gray A., JP2006213915 (A),
Surface-modified titanium dioxide produced by thermal decomposition, 2006.

5 [17]. Bitossi M., IT1262542 (B), *Process for the tanning of hides in accordance with a
wet-white procedure with products based on titanium salts*, 1996.

7 [18]. Arbaud P.G., EP0290143 (A1), *Tanning agent comprising aluminum and titanium
ions and a masking agent*, 1988.

9 [19]. Platon F.C., Deselnicu M., Trisca-Rusu A., Pardau D., Daranga A., Moldvai E.,
Daranga R., RO103051 (B1), *Production method of tanning aluminium-chrome salts through*,
11 1992.

13 [20]. Platon F.C., Deselnicu M., Trisca-Rusu A., Pardau D., Daranga A., Moldvai E.,
Daranga R., RO103050 (A2), *Processing method of aluminium-chrome compounds for tanning*,
1991.

15 [21]. Platon F.C., Trisca-Rusu A., Deselnicu M., RO103049 (B1), *Aluminium-chrome
tanning salts with adjustable composition*, 1992.

1. Produs de tanare mixt pentru piei crude de bovine sau ovine, **caracterizat prin aceea** 3
că este constituit din 8...15% acid sulfuric tehnic de concentrație 95...96%, 3...10% deșeuri 5
 metalurgice nereciclabile pe bază de titan și zirconiu, 15...25% citrat de sodiu tehnic, 1...4%
 oxid de magneziu tehnic obținut sub formă de pulbere de culoare alb-gris, care conține 8...18%
 oxizi metalici de titan și zirconiu într-o cantitate astfel încât să existe un raport între $TiO_2:ZrO_2$ 7
 care variază între 1:1 și 3:1, având o valoare a pH-ului de 10% de 1,8...2,2, și apă industrială.
2. Produs de tanare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** deșeurile 9
 metalurgice constau din deșeuri nereciclabile de titan care conțin minimum 95% Ti, maximum
 5% Al, maximum 1% Fe și maximum 0,5% V și deșeuri nereciclabile de zirconiu care conțin 11
 minimum 95% Zr, maximum 5% Al, maximum 1% Fe și maximum 0,5% V.
3. Procedul de tanare a pieilor crude de bovine sau ovine care cuprinde etapele de 13
 dozare a oxizilor metalici direct în flota de piclare și fixare în piele, **caracterizat prin aceea că**
 se dozează o cantitate de produs tanant echivalentă cu 2...6% oxizi metalici, raportată la 15
 greutatea pieilor gelatină direct în flota de piclare la temperatura de 25...26°C, pH de 2,7...3,1,
 timp de pătrundere în țesutul dermic de 10...20 min, pH-ul flotei de 3,7...3,9, și fixarea în piele 17
 cu 1,5...2,5% oxid de magneziu, la un pH final de 3,7...3,9.
4. Procedu de tanare conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** pieile wet- 19
 white tăbăcite au următoarele caracteristici: nu conțin crom, conțin 3...5% oxizi metalici, 8...10%
 cenușă, au temperatura de contracție de 68...82°C, și conțin 1,38 mg/Kg Ti, 1,34 mg/kg Zr, 21
 0,009 mg/Kg Fe, 0,015 mg/Kg Al, și 0,005 mg/Kg V.

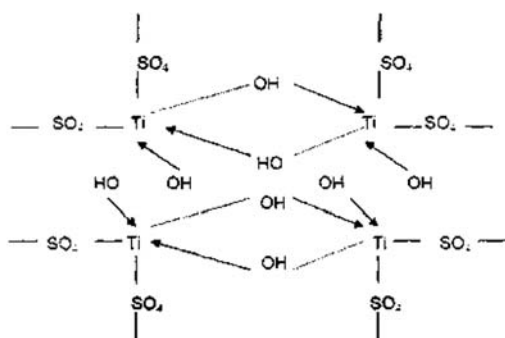


Fig. 1

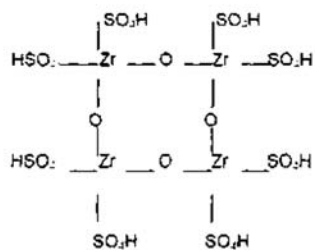


Fig. 2

