



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00718

(22) Data de depozit: 26/11/2021

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. 3/2022

(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:
• GAIDAU CARMEN,
STR.ALEXANDRU PAPIU ILARIAN NR.6,
BL.42, SC.2, ET.6, AP.53, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STANCA MARIA, STR. SERG. MAJ. CARA
ANGHEL, NR.9, BL.C56, SC.2, ET.7, AP.99,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• TONEA STOICA, STR.DRUMUL SĂRII
NR.11-17, BL.D, AP.55, SC.D, BUCUREȘTI,
B, RO;
• HADIMBU IONUȚ EMANUEL,
STR.ALUNIȘULUI, NR.2, SAT GÂRLENII DE
SUS, COMUNA GÂRLENI, BC, RO

(54) BIOMATERIAL DE RETANARE ȘI PROCEDEU DE APLICARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un biomaterial de retanare pentru prelucrarea pieilor de ovine sau bovine realizat din materii prime regenerabile, ca alternativă la utilizarea materialelor chimice de origine petrolieră, și la un procedeu de retanare. Biomaterialul conform invenției se obține prin încălzirea turtelor de măsline într-o flotă cu apă în raport de 1: 4, la o temperatură de 80°C timp de 6 ore cu agitare continuă, pentru extragerea polifenolilor, extractul se decantează, se filtrează, se concentrează prin evaporare la concentrația de 35...50% și se amestecă cu 1...50% hidrolizat de cheratină alcalină cu concentrația cuprinsă între 35...60%, obținându-se un

amestec compatibil cu pH = 6...8. Procedeu de retanare conform invenției constă în broșarea pieilor, după care se neutralizează, se retanează, se vopsesc și se ung cu crosintan, agent de ungere, format de sodiu, bicarbonat de sodiu, în mod uzual, urmat de dozarea a 4...6% substanță activă biomaterial de retanare, urmat de vopsire, ungere și fixare în mod uzual, obținându-se piei mai pline cu proprietăți fizico - mecanice superioare, culoare mai intensă, antioxidante și antibacteriene.

Revendicări: 2



Descrierea brevetului de invenție

BIOMATERIAL DE RETANARE SI PROCEDEU DE APLICARE

1. Stadiul tehnicii

Inventia se refera la realizarea unui biomaterial de retanare pentru prelucrarea pieilor ovine sau bovine, realizat din materii prime regenerabile, care reprezinta o alternativa la utilizarea materialelor chimice de origine petroliera, cu amprenta de carbon ridicata.

Materialul nou are la baza extracte din turta de masline, un deșeu abundent, care rezulta la obtinerea uleiului de masline si care este insuficient reutilizat, si cheratina extrasa din lana de ovine care nu se valorifica si reprezinta de asemenea, un deșeu.

Deseurile din turte de masline sunt bogate in fenoli, lipide si acizi organici, care reprezinta componente fitotoxice pentru mediu, elibereaza mirosuri urate si se infiltreaza in apele subterane, atunci cand sunt depozitate in cantitati mari. Turtele umede de masline sunt generate din extractia in doua faze a uleiului de masline cand rezulta o pasta cu 60% umiditate. Prelucrarea unui kg de masline genereaza 0,250 kg de turta de masline. Turta de masline este valorificata intr-o masura mica prin compostare, tratamente biologice, combustie directa pentru generare de energie sau aplicare directa pe sol, ca ingrasamant.

Continutul semnificativ in fenoli a turtelor de masline reprezinta un potential important pentru valorificarea acestora in procesele de prelucrare a pieilor naturale care utilizeaza numerosi tananti vegetali de origine forestiera (Quebracho, Mimoza, Castan), sintani care se obtin prin sinteza chimica (aldehide, rasini diciandiamidice, condensate fenol sulfonice, polimeri acrilici etc) si materiale de ungere sintetice, toate contribuind la amprenta de carbon sau care afecteaza stratul de ozon, datorita despadurilor.

In functie de tipul de extractie a uleiului de masline poate rezulta in afara de turtele de masline si efluentul de la presarea maslinelor care se obtine in cazul proceselor in trei etape de extractie a uleiului de masline si reprezinta de asemenea o problema serioasa de mediu. In patentul WO 2017/212450 (A1) se descrie utilizarea turtelor de masline ca substrat de sol si un aditiv pentru agricultura. In patentul WO 2018/025210 (A1) se propune utilizarea efluentului de la presarea maslinelor, in diverse etape ale procesului tehnologic de prelucrare a pieilor. Efluentul de la extractia uleiului de masline utilizat la inmuiera pieilor poate inlocui bactericidele utilizate in acest stadiu, datorita proprietatilor bactericide ale



1

polifenolilor, flavonoizilor si acizilor organici din compozitia lor. Utilizarea acestor ape la tabacirea pieilor asigura efecte antioxidante si bactericide pieilor finite.

Turtele de masline rezulta in cazul tehnologiilor in doua faze, cand se obtine uleiul de masline si deseul de turte de masline. Extractia uleiului de masline conduce la separarea compusilor fenolici de uleiul din fructele de masline astfel incat 98-99% se regasesc in turtele de masline. In patentul EP 3 604 490 B se propune un process de extractie a uleiului de masline in care deseul de samburi de masline este uscat si dupa a doua extractie a uleiului de masline se prelucreaza cu bioxid de carbon supercritic cand rezulta un concentrat polifenolic bogat in squalene, oleuropeina, hidroxitirosol, verbascosida, tirosol, tocoferoli oleocantali, si o faina de samburi de masline bogata in proteine, fibre si polifenoli antioxidanti.

Proiectul PHENOLIVE propune extractia polifenolilor din turtele de masline cu ajutorul campului electric pulsatoriu si separa componente active antioxidante cu potentiale utilizari medicale sau cosmetice (hidroxitirosol, tirosol si oleuropeina). Deseul final este condus la gaseificare cu abur, rezultand astfel o valorificare energetica.

Oleuropeina extrasa din frunze de maslin constituie un bun reticulant pentru proteina, cu utilizari in industria alimentara, farmacie sau cosmetic si pentru pieile naturale (EP1 489 135A1), dar fara a se descrie reticularea pieilor naturale.

Se cunoaste faptul ca turtele de masline contin patru tipuri de fenoli: derivati de hidroxitirosol si tirosol, precursori de iridoizi, secoiridoizi si flavonoizi. Tabacirea cu iridoizi sau secoizi deglicozilati extrasi din frunzele de masline a fost descrisa in brevetul CA 2706325 A1. Prepararea compusului deglicozilat, acid (4)-4 formil-3-(1-formil-2-metoxi-2-ocoetil)hex-4-enoic se obtine prin hidroliza la $\text{pH}=0,5-4$, $20-80^{\circ}\text{C}$, timp de 48 ore cu acid fosforic, clorhidric sau sulfuric. Procesul de extractie este revendicat si in cazul efluentului de la procesarea maslinelor, dar si a turtelor de masline, fara a fi exemplificate metodele. Acelasi brevet descrie tabacirea pieilor decalcificate cu 0,5-10% iridoizi deglicolizati (secoizi deglicozilati) si 0,1% hexametafosfat de sodiu, la $\text{pH}=6$, la temperatura de 29°C , timp de 18 h cand se obtin piei cu temperatura de contractie de 72°C . In acelasi brevet se face comparatia cu tabacirea cu alt iridoid, genipinul, care inasa confera pieilor culoare inchisa, dupa 23 de ore de interactiune cu pielea la $\text{pH}=6$, 28°C , in concentratie de 0,5-1%, cand se obtin piei cu temperatura de contractie de 63°C , respectiv 75°C .

Un alt brevet, WO2015/173705A1, descrie obtinerea unui decoct de frunze de masline care contine un amestec de oleuropeina, hidroxitirosol, tirosol si rutin care poate fi utilizat la tabacirea pieilor fara inasa sa fie mentionat un exemplu.



Tabacirea cu extractele de struguri, a doua sursa de polifenoli dupa ceaiul verde este descrisa in patentul WO2017/203429 A. Extractia polifenolilor se face cu un amestec de uree, un compus de SO_3 si hidroxid de sodiu in proportie de 1-15%, in autoclave, la 1-6 atm si 80-160°C. Extractul confera pieilor rezistenta la lumina, comparabila cu cea ale tanantilor de tara sau castan, atribuite componentei acid galic din compozitia acestora.

Cheratina este o proteina care este extrasa din pene, lana, copite, par, care a demonstrat ca este valoroasa in formule cosmetice sau biomedicale si care nu este cunoscuta ca utilizare in prelucrarea pieilor. Patentul Indian 271039 (1241/DEL/2008) propune un process de extractie al cheratinei din coarne intr-o matrice de 20-20-35% silice, printr-un proces care se desfasoara la presiune si temperatura de 100-140°C, cand se obtine un produs cu masa moleculara de 2000-6000 Da si care poate fi utilizat la tabacirea si retanarea pieilor, fara insa a se furniza un exemplu de utilizare.

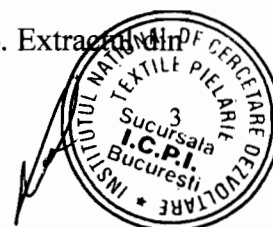
2. Problema tehnica rezolvata de inventie

Inventia consta in realizarea unui material pe baza de extract din turte de masline si hidrolizat de cheratina, care imбина proprietatile unui agent de retanare cu proprietati de umplere si care poate inlocui sintani pe baza de polimeri acrilici, condensate fenol sulfonice, rasini diciandiaminice sau agenti de ungere sintetici care utilizeaza materii prime petroliere.

Extractul din turte de masline este bogat in polifenoli de tip flavonoizi, lignina si alti compusi fenolici si organici (acid vanilinic, cafeic, galic etc,) care au capacitatea de a forma legaturi chimice cu colagenul sau sarurile de crom din compozitia acestuia. Hidrolizatul de cheratina, o proteina cu grupe carboxilice si aminice libere, prezinta proprietati de complexare cu sarurile de crom din pielea tabacita, sau de molecula de colagen, de legare a colorantilor si a altor material chimice auxiliare utilizate la tabacirea si retabacirea pieilor.

Turtele de masline sunt bogate in polifenoli (9.62 mg GAE/g turta de masline), alcoolii, compusi carboxilici, celuloza si hemiceluloza (<https://doi.org/10.24264/icams-2020.II.10>).

Turtele de masline in stare uscata (Figura 1a), cu o compozitie de 90,2% substanta uscata, 2.4% cenusa, 7,3% proteina, 11, 7% substante extractibile cu diclormetan, 12,06% netanin, 2,16% tanin, 1,97% putere de legare a pudrei de piele, pH=5,2, sunt macinate fin, amestecate in raport 1:4 cu apa intru-un vas de hidroliza prevazut cu manta si reglare automata a temperaturii si agitarii, la temperatura de 80°C, timp de 6 ore. Extractul obtinut are un continut de polifenoli de 1882,7 mg GAE/L (57,4 mg GAE/g su). Extractul apoi se decanteaza, se filtreaza si se concentreaza prin rotaevaporare la concentratia de 35% si are un continut de polifenoli de 10660 mg GAE/l (30,5 mg GAE/g su) si pH intre 4-6. Extractul din



7

turte de masline poate fi si uscat in stare solida intr-o etuva cu convective libera (Figura 1 d).

Hidrolizatele de cheratina sunt obtinute prin hidroliza alcalina dupa degresarea in solutie alcalina apoasa, fara solvent organic, tocarea lanii si incalzire cu agitare in acelasi vas de hidroliza la temperatura de 80°C, timp de 4 ore, la pH=13, urmata de decantare, filtrare si concentrare prin rotaevaporare.

Biomaterialul inovativ este obtinut din extractul din turte de masline concentrate care se amesteca in proportie de 4-30% cu hidrolizatul de cheratina concentrat pana la realizarea unui amestec compatibil cu pH=8.

Proprietatile de retanare si umplere a noului biomaterial au fost testate la retanarea pieilor ovine (Figura 1e) cand sintanul acrilic a fost inlocuit cu noul biomaterial (P3). Ca referinta s-au realizat tabaciri cu sintan acrilic (M) si numai cu extract din turte de masline (P1).

Pieile realizate au fost analizate din punct de vedere al caracteristicilor fizico-mecanice si structurale: grosime, moliciune, distanta dintre foliculii pilosi, rezistenta la tractiune si sfasiere. Alte analize au vizat proprietatile antioxidante (conversia CrIII in CrVI prin imbatranire artificiala, conform SR EN ISO 17075-2, Anexa B), antimicrobiene (ISO 16187:2013, metoda absorbtiei) sau de diferenta de culoare (metoda fotolorimetrie).

Analiza fizico-mecanica demonstreaza efectul de umplere, prin cresterea grosimii pieilor, scaderea moliciunii si scaderea distantei dintre foliculii pilosi, comparativ cu proba retanata cu sintan acrilic si cea retanata numai cu extract din turte de masline (Tabel 1). Culoarea pieilor retanate cu noul biomaterial este mai inchisa, conform masuratorilor fotolorimetrice (Tabele 2 si 3), inregistrandu-se diferente de culoare pe gren de 3,56 si pe derma de 5,8, perceptibile cu ochiul liber. Structurarea pielii se face cu pastrarea orientarii fibrilare si imbunatatirea rezistentei la tractiune si sfasiere a pieilor realizate cu noul biomaterial (Tabel 4).

Pieile realizate cu noul biomaterial prezinta proprietati ecologice, nu genereaza oxidarea CrIII la CrVI (Tabel 5) si sunt antimicrobiene, protejand consumatorii de articole din piele de potentialele infectii antibacteriene (Tabel 6).

3. Avantajele inventiei

Avantajele inventiei sunt, comparativ cu stadiul actual in domeniu:

- a) Obtinerea extractului din turte de masline prin utilizarea unui procedeu simplu, fara



solventi organici (uree, alcool etilic, acid fosforic) sau enzime, care se desfasoara la presiune atmosferica;

- b) Utilizarea hidrolizatului alcalin de cheratina obtinut printr-un procedeu simplu, la presiune atmosferica, cu recuperarea integrala a deseului de lana ovina (<https://doi.org/10.3390/ma14164696>);
- c) Utilizarea unui amestec compatibil de polifenoli si proteina cu efect de umplere a pieilor, utilizat in retanarea pieilor;
- d) Realizarea retanarii pieilor de ovine sau bovine cu un biomaterial nou, pe baza de extract din turte de masline si cheratina care inlocuieste polimerii acrilici sau agentii de ungere sintetici obtinuti din materii prime petroliere, neregenerabile si care contribuie negativ la consumul de bioxid de carbon al amprenteii de carbon al pieilor;
- e) Retanarea pieilor cu noul biomaterial conduce la absorbtia si fixarea mai buna a colorantilor si intensificarea culorii pieilor;
- f) Pieile obtinute prezinta proprietati antioxidante si antimicrobiene datorita fenolilor si cheratinei din compozitia noului biomaterial;
- g) Proprietatile antioxidante si antimicrobiene confera pieilor caracter ecologic (CrIII nu mai poate fi convertit in CrVI) si de protectie a sanatatii consumatorilor (contactul cu pielea va fi protejat de infectarea cu bacteria sau fungi);
- h) Pieile realizate prezinta proprietati superioare, ceea ce creste valoarea acestora, justificand economic utilizarea noului biomaterial;
- i) Realizarea de piei procesate cu biomateriale din resurse regenerabile;
- j) Oferă posibilitatea inlocuirii tanantilor vegetali obtinuti din lemnul copacilor de quebracho, mimosa sau castan, si care presupune despadurirea, cu efecte asupra formarii gazelor de sera, cu un biomaterial obtinut din resurse organice, care in prezent nu au utilizare in masura in care acestea sunt generate (36000 t lana pe an care se arunca in Romania si 7,5 tone turte de masline/an in Europa sunt generate);
- k) Realizarea noului biomaterial reduce poluarea in industria uleiului de masline prin valorificarea turtelor de masline), in domeniul cresterii animalelor si in industria de pielarie (valorificarea lanii si a parului);
- l) Noul biomaterial raspunde cerintelor privind economia circulara prin valorificarea si integrarea in circuitul industrial al unor materii prime organice care in 2025 nu vor mai putea fi depozitate (Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe /* COM/2014/0398 final/2 */ Document 52014DC0398R(01)).



5

5

4. Prezentarea in detaliu a cel puțin unui mod de realizare al inventiei

In continuare este prezentat un exemplu de realizare a noului biomaterial si un exemplu de aplicare al acestuia la retanarea pieilor.

Exemplul 1:

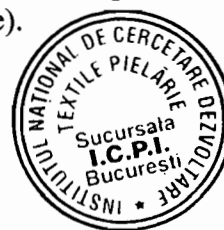
1,5 kg de turta de masline uscata se adauga in vasul de hidroliza, se adauga 6 litri de apa, se agita 1 ora, apoi se ridica temperatura la 80°C, timp de 6 ore cand se opreste incalzirea, se descarca vasul, extractul se lasa sa se decanteze peste noapte, se filtreaza printr-o sita acoperita cu o panza fina, se concentreaza prin rotaevaporare pana la concentratia de 35-50% (notat P1) Extractul obtinut se amesteca prin agitare lenta cu 1-50% dispersie de cheratina, cu concentratie de 30-50% si pH=13, pana la atingerea valorii de pH de 6-8. Produsul obtinut (notat P2) este un biomaterial caracterizat de un continut de su de 35-50%, pH=8, continut in polifenoli de 30-60 mgGAE/g turta de masline.

Exemplul 2

Pielele ovine tabacite cu saruri bazice de crom se broseaza intr-o flota de 200% apa (% de greutate raportate la greutatea pieilor), la temperatura de 35°C cu 0,3% acid formic 85% (dozat in dilutie 1:20). 0,6% detergent anionic, timp de 30 minute, cu agitare in butoi automat, apoi se scurge flota, pieile se clatesc cu agitare timp de 15 minute, apoi pieile se retaneaza intr-o flota de 200% apa de 40°C cu 4% crosintan, 0,5% agent de ungere, cu agitare timp de 45 minute, se neutralizara cu 1,5% formiat de sodiu, timp de 20 minute si cu 1% bicarbonate de sodiu, timp de 30 minute cand se controleaza sectiunea pieilor cu verde de bromcrezol pentru a obtine o neutralizare 100%, apoi se continua cu retanarea cu 4-6% sintan acrilic sau un sintan pe baza de condensat sulfonic (in cazul probei martor) sau 4-6% substanta activa P1 (extract din turte de masline, concentrat) sau P2 (noul biomaterial pe baza de extract din turte de masline si cheratina), dozat in 2 portii la interval de 60 minute, cu agitare, la temperatura de 40°C, cand se scurge flota, pieile se spala timp de 15 minute, se imerseaza intr-o flota de 50% apa la 30°C, se adauga 1% amoniac 24% (diluat 1:5), se adauga un agent de dispersie timp de 10 minute, cu agitare continua, apoi se adauga 0,5-1 % colorant timp de 45 minute cand se suplimenteaza flota cu 80%, se incalzeste la 50°C si se continua agitarea, se adauga 6% amestec de ungere timp de 45 minute cand se adauga 1,2% acid formic 85% (diluat 1:10), timp de 20 minute, apoi pieile se clatesc si se scot din flota, se aseaza la odihna 24 ore, se storc, se usuca, se intind la rame, se stoluiesc si se polizeaza pe carne.

5. Modul in care inventia este susceptibila de a fi aplicata industrial

Rezultatele au fost verificate la nivel pilot, in mediul industrial, si prezinta potential mare de implementare la nivel industrial asigurand un transfer al industriei de pielarie de la o industrie care valorifica un subprodus de la industria carnilor, dar care utilizeaza materiale chimice de sinteza, catre o industrie circulara, care valorifica biomasa care in prezent reprezinta un deeu. Biomaterialul realizat este complet regenerabil si va permite, conform brevetului inlocuirea sintanilor de sinteza (sulfonici, rasini, aldehide).



4

Prezentarea figurilor si tabelelor



Figura 1: a) turte de masline ca atare si macinate; b) extract din turte de masline; c) concentrat de extract din turte de masline; d) extract din turte de masline uscat, solid; e) biomaterial nou pe baza de extract din turte de masline si chieratina si piei ovine retanate cu noul biomaterial.

Tabel 1: Variatia grosimii, moliciunii si distantei dintre porii grenului pieilor ovine retanate cu sintani acrilici (M), extrase din turte de masline (P1) si extrase de masline si chieratina-noul biomaterial (P2). Grosimea creste, moliciunea si distanta dintre foliculii pilosi scade ca urmare al efectului de umplere a structurii dermei.

Caracteristici	M1	P1	P2
Grosime,mm	1	1.08	1.34
Moliciune, mm	6.04	5.44	4.98
Distanta pori, μm	929	871,11	867,16

Tabel 2: Diferenta de culoare pe grenul pielii retanata cu noul biomaterial, fata de martor

CIELab	M1	P2	Delta
L*	51.08	49.35	-1.73
a*	41.28	43.44	2.16
b*	7.22	4.97	-2.25
C*	41.91	43.72	1.81
h	9.92	6.53	-2.53
ΔE^*			3.56

Tabel 3: Diferenta de culoare pe derma pielii retanata cu noul biomaterial, fata de martor

CIELab	M1	P2	Delta
L*	41.97	46.5	4.53
a*	44.81	44.18	-0.63
b*	10.24	6.66	-3.59
C*	45.97	44.68	-1.29
h	12.87	8.57	-3.41
ΔE^*			5.81

Tabel 4: Rezistente fizico-mecanice pentru pieile retanate cu sintan acrilic (M), cu extract din turte de masline (P1) si cu extract de masline cu chieratina, noul biomaterial (P2)

Caracteristici	M	P1	P2
Forta de sfasiere, N	18,6	19,2	38,4
Rezistenta la tractiune, N/mm^2	21,7	27,8	30,3
Rezistenta la rupere, N/mm^2	21,6	23,7	28.2



Tabel 5: Continutul in CrVI din pieile imbatranite artificial, generarea prin oxidarea CrIII in proba martor, mai mari decat limita admisibila de 3mg/kg, fata de pieile tratate cu extracte din turte de masline (P1) si cu noul biomaterial (P2)

Caracteristici	M	P1	P2
CrVI, mg/kg	9,47	2,00	1,72

Tabel 6: Proprietatile antimicrobiene ale pieilor retanate cu extractul din turte de masline (P1), extract de masline cu hidrolizat de cheratina-noul biomaterial (P2), fata de martorul retanat cu polimeri acrilici (M). Reducerea incarcarii microbiene, fata de Martor, datorita prezentei polifenolilor (P1) si polifenolilor cu cheratina (P2).

Proba	Rezultat, CFU/mL	R%	Log ₁₀ red.
Concentratie inocul <i>Saphylococcus aureus</i> ATCC 6538	$T_0=1 \times 10^5$	-	-
M1	$T_{24}= 3.45 \times 10^4$	65,5	0,46
P1	$T_{24}= 1.03 \times 10^2$	99,90	2,99
P2	$T_{24}= 0$	100	5.00
Concentratie inocul <i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 4352	$T_0=1 \times 10^5$	-	-
M1	$T_{24}= 2.6 \times 10^4$	74,00	0,59
P1	$T_{24}= 8.3 \times 10^1$	99.92	3.08
P2	$T_{24}= 0$	100	5.00



Revendicari

1. **Biomaterial de retanare a pieilor ovine sau bovine caracterizat prin aceea ca,** pentru realizarea sa se extrag polifenolii prin incalzirea turtelor de masline intr-o flota de apa in raport 1:4, la temperatura de 80°C, timp de 6 ore, cu agitare continua; extractul se decanteaza, se filtreaza, se concentreaza prin evaporare la concentratia de 35-50% si se amesteca cu 1-50% hidrolizat de cheratina alacalina de 35-60% concentratie, cand se obtine un amestec compatibil cu pH=6-8.
2. **Procedeu de retanare al pieilor ovine sau bovine caracterizat prin aceea ca** pentru realizarea acestuia se broseaza pieile, se neutralizeaza, se retaneaza, se vosesc si se ung cu crowsintan, agent de ungere, format de sodiu, bicarbonate de sodiu, in mod uzual, urmat de dozarea a 4-6% substanta activa biomaterial de retanare prezentat la Revendicarea 1, urmat de vopsire, ungere si fixare in mod usual, cand se obtin piei mai pline, cu proprietati fizico-mecanice superioare, culoare mai intensa, antioxidante si antibacteriene.

