



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00617**

(22) Data de depozit: **23/08/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2018** BOPI nr. **8/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2013** BOPI nr. **4/2013**

(73) Titular:

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

(72) Inventatori:

• **ZĂINESCU ALIOȘA-GABRIEL,  
SPLAIUL UNIRII NR. 197, ET. 2, AP. 7,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IOANNIS IOANNIDIS, STR. VASILE  
BURLA NR. 5, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

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

• **CRUDU MARIAN,  
PRELUNGIREA GHENCEA NR. 36, BL. D 4,  
SC. A, AP. 3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**ZĂINESCU G., Ș.A., "SISTEME  
BIOPOLIMERICE PENTRU REABILITAREA  
ECOLOGICĂ A SOLURILOR  
DEGRADATE", REVISTA DE PIELĂRIE  
ÎNCĂLȚĂMINTE, VOL. 10, 2010; RO 126122  
B1**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR BIOPOLIMERI  
PROTEICI DIN DEȘEURI DE PIEI CU CONȚINUT DE TITAN**



# RO 128297 B1

1           Invenția se referă la obținerea biopolimerilor proteici din deșeuri de piei wet white cu  
2           conținut de titan. Biopolimerii de natură organică reprezintă o sursă de materii prime pentru  
3           agricultură, întrucât compoziția deșeurilor proteice oferă suficiente elemente care să îmbună-  
4           tățească astfel compoziția și remediarea solurilor degradate, iar plantele pot valorifica ele-  
5           mente ca: azot, calciu, magneziu, sodiu, potasiu, titan etc.

6           Astăzi restricțiile de mediu sunt din ce în ce mai mari, în special cele referitoare la  
7           deșeurile de piei, iar costurile ridicate de incinerare au stimulat căutarea unor tratamente  
8           alternative. Deșeurile de piele cu conținut de titan (resturi de piele sau fălțuituri), denumite  
9           deșeuri de piei wet white, sunt generate la operațiunile de post-tăbăcire, cum ar fi ștuțuirea,  
10          șpăltuirea, fălțuirea și polizarea. Deșeurile de piele cu conținut de titan constând, în principal,  
11          din collagen și complecși de titan pot fi tratate pentru a servi ca resurse potențiale de biopoli-  
12          meri proteici.

13          Cercetările științifice internaționale din ultimii ani s-au axat pe direcția găsirii unor pro-  
14          cese de reciclare și tratare a deșeurilor de piei tăbăcite în crom (deșeuri de piele wet blue),  
15          și mai puțin sau deloc asupra reciclării și tratării deșeurilor wet white cu conținut de titan,  
16          aceasta deoarece tăbăcirea cu titan este o tehnologie nouă. În ultimele decenii, cercetătorii  
17          din domeniul pielăriei au depus foarte multe eforturi pentru a studia reutilizarea deșeurilor  
18          de piele cu conținut de crom. Înainte de 1970, rapoartele s-au concentrat în mod predomi-  
19          nant pe utilizările care nu necesită pretratare extinsă a deșeurilor tăbăcite, cum ar fi fabrica-  
20          rea de izolatori, materiale de construcții, plăci fibroase și tălpi pentru încălțăminte. Între 1970  
21          și 2011, multe publicații și brevete s-au concentrat pe hidroliza deșeurilor de piele cu conținut  
22          de crom, pentru a recicla aminoacizi și peptide, în vederea utilizării în agricultură, ca îngrășă-  
23          minte (L. C. A. Oliveira, R. M. Dallago, șiil. Nascimento Filho, "**Processo de reciclagem  
24          dos res'idos so' lidos de curtumes por extrac ão do cromo e recuperac ão do couro  
25          descontaminado**", PI 001538,2004; H. Rosentreter, H. G. Klein, B. Wehling, și B.  
26          Makowka, "**Processo de curtimento ao cromo de couros descarnados e depilados  
27          piquelados**", PI 8804055, 1988; M. K. Compassi, "**Processo de dissolução termo-  
28          química de serragem e/ou retalhos e aparas de couros curtidos ão cromo**", PI  
29          9202408, 1992; S. Ward J.G. "**Wet-white pretanning - a technique for reducing chrome  
30          usage**", The Journal of American Leather Chemists Association, vol. 90, no. 5, pp.  
31          142-145, 1995).

32          Tehnologiile de prelucrare chimică cuprind următoarele operații: sortare, mărunțire  
33          și hidroliză în mediu acid sau alcalin la 120°C, presiune 2 atm, timp 4...6 h. Aceste tehnologii  
34          sunt consumatoare de energie, dar prezintă avantaje ecologice prin faptul că nu rezultă ape  
35          reziduale, iar gama de produse este foarte largă. Hidrolizatele obținute se folosesc atât în  
36          agricultură, ca fertilizanți, cât și la prepararea unor produse de finisare a pielii, ca înlocuitor  
37          de liant din paste de acoperire, paste de pigmenți etc. Valorificarea deșeurilor proteice  
38          reprezintă o necesitate a tehnologiilor curate, ecologice, deoarece numai 25% din pielea  
39          crudă se regăsește ca produs finit (încălțăminte, marochinărie etc.). După cum se știe din  
40          practica tehnologică, din 1000 Kg de piele crudă (materie primă), 250 Kg se regăsesc în  
41          piele finită, iar restul de 750 Kg sunt deșeuri de piele (din care 149 kg sunt deșeuri de piei  
42          tăbăcite). Având în vedere că în acest moment în România 99% din deșeurile din pielărie  
43          sunt depozitate la groapa de gunoi, iar cantitatea de piei prelucrate într-o tăbăcărie este de  
44          circa 5...10 t/zi, se poate aprecia importanța acestui brevet, din punct de vedere economic  
45          și ecologic.

46          Literatura în domeniu menționează posibilitatea obținerii biopolimerilor proteici și valo-  
47          rificarea acestora în agricultură. Astfel, articolul "**Sisteme biopolimerice pentru reabilitarea  
48          ecologică a solurilor degradate**", Zăinescu, G, și colab., publicat în **Revista de Pielărie  
49          și Încălțăminte**, 10 (2010), 4, este un studiu al efectelor produse de aplicarea unor sisteme  
50          multicomponente de polimeri biodegradabili asupra compoziției și însușirilor fizico-chimice

# RO 128297 B1

ale solurilor degradate sau contaminate; biopolimerii obținuți printr-un procedeu enzimatic de prelucrare a deșeurilor proteice rezultate de la prelucrarea pieilor au fost combinați cu polimeri sintetici, și au fost utilizați la remedierea solurilor degradate/erodate și la creșterea plantelor de seră și de câmp. De asemenea, brevetul **RO 126122 B1** descrie un procedeu de obținere a unor bioamelioratori-sisteme multicomponente, formate din bioamelioratori proteici și polielectroliti sintetici, care constă în aceea că deșeurile de piele gelatină se spală cu apă la temperatură normală, se toacă, și masa păstoasă rezultată, peste care s-a adăugat apă, se introduce într-o autoclavă în care s-a adăugat produs enzimatic sub agitare, apoi se adăugat poli(acrilamidă) sub agitare timp de 120...180 min, după care masa de reacție este tratată cu fosfat dipotasic, produs enzimatic și acid boric.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea rapoartelor de asociere a materiilor prime și asocierea materiilor prime cu etapele unui procedeu de obținere a unui biopolimer proteic, în scopul valorificării deșeurilor din piele cu conținut de titan (wet-white).

Procedeu de obținere a unui biopolimer proteic din deșeuri de piei cu conținut de titan, conform invenției, înlătură dezavantajele stadiului tehnicii prin aceea că, într-o primă etapă, are loc amestecarea deșeurilor de piele cu conținut de titan cu 500...700% apă, la care se adaugă 7...10% CaO sau 2...5% MgO și 2...5% NaOH, raportat la cantitatea de deșeuri, timp de 4...6 h, apoi amestecul este hidrolizat într-o autoclavă, adăugându-se 3...7% K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> și 0,3...1% acid boric, la 90...98°C, timp de 2,5...5 h, după care hidrolizatul se trece printr-o sită cu ochiuri de 0,5...1 mm<sup>2</sup>, rezultând o parte lichidă și un nămol cu un conținut de 4...9% titan care, în a doua etapă, se amestecă, în raport de 5:3, cu o cantitate de deșeuri de piele, și se pretratează cu 200% apă și 1,5...3% MgO și 3...5% NaOH, la temperatura camerei, timp de 4...6 h, iar la final se adaugă 2...5% amidon alimentar și 0,5...1% produs comercial enzimatic, cu un conținut de 30000 MWU lipază, 900 unit/g celulază, 1200 unit/g amilază și 10000 unit/g protează, timp de 1...2 h, la temperatura de 35...40°C, rezultând, după cele două etape, un polimer proteic având 63...89% substanțe organice și 289...935 mg azot nitric/100 g polimer, și pH de 7...7,8.

Deșeurile de piele wet white cu conținut de titan au provenit de la tăbăcirea wet white a pieilor de bovine cu greutatea de 35 kg.

În tabelul de mai jos este redată compoziția chimică a deșeurilor de piei wet white știuțuitură comparativ cu deșeurile de șpalt.

Tipul deșeurilor/Compoziția chimică	Știuțuitură	Șpalt
Materii volatile %	5310	512
Substanțe extractibile %	158	235
Cenușă %, din care:	1036	1091
Oxizi metalici %	816	832
Proteină %	3504	348
pH extract apos	398	40

Aceste deșeuri de piei au fost supuse unui tratament de hidroliză chimico-enzimatică. Ca agenți de bazificare s-au utilizat CaO, MgO și NaOH, care sunt mai eficienți și mai ușor de filtrat decât enzimele la hidroliza deșeurilor de piele cu conținut de titan. S-a constatat că oxidul de calciu, ca sursă de alcalinitate, a avut trei avantaje semnificative față de oxidul de magneziu. În primul rând, proprietățile de coagulare ale sulfatului de calciu (gruparea de acid

# RO 128297 B1

1 sulfuric a rezultat din procesul de tăbăcire) păreau să ducă la precipitarea hidroxidului de titan,  
iar coprecipitarea celor doi compuși a ajutat la separarea hidroxidului de titan din lichidul de  
3 hidroliză. În al doilea rând, cenușa totală a hidrolizatului rezultat a fost minimă la utilizarea  
oxidului de calciu, și se poate menține constant sub 10%. În al treilea rând, utilizarea MgO  
5 la tratarea deșeurilor de piele cu conținut de titan poate duce la o creștere rapidă a puterii  
alcaline în etapa inițială, rezultând astfel într-o digerație excesivă a colagenului. Se pare că  
7 folosirea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a dus la o hidroliză constantă datorită proprietății sale de tamponare.

În continuare, invenția este ilustrată prin 2 exemple nelimitative de realizare.

## 9 **Exemplul 1**

S-au cântărit 1000 g de deșeuri de piele wet white cu conținut de titan, care se ames-  
11 tecă apoi cu 5...10 l de apă și se supun unui pretratament prin adăugarea a 7...10% CaO sau  
2...5% MgO și 2...5% NaOH, timp de 4...6 h. Amestecul se supune hidrolizei propriu-zise într-o  
13 autoclavă de 50 l cu dublă manta și agitator, adăugându-se 3...7%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  și 0,3...1% acid  
boric la temperatura de 90...98°C, timp de 2,5...5 h. Apoi, hidrolizatului cu conținut de titan se  
15 trece printr-o sită cu ochiuri de circa 0,5...1 mm. Astfel se obțin 2 părți: una lichidă, care a  
trecut prin sită, și o parte solidă, nehidrolizată, denumită "nămol cu conținut de titan", de 4...9%  
17 din cantitatea de deșeuri inițială supusă hidrolizei. Frația lichidă se usucă și este utilizată  
ca fertilizator în agricultură.

## 19 **Exemplul 2**

S-au cântărit 500 g de deșeuri de piele wet white (cu conținut de titan), care se ames-  
21 tecă apoi cu o cantitate de 300...500 g de "nămol cu conținut de titan", rezultat conform  
exemplului 1, și se supun unui pretratament în 5...10 l de apă și 1,5...3% MgO și 3...5%  
23 NaOH, la temperatura camerei, timp de 4...6 h. Această etapă de pretratament este necesară  
pentru a obține pH-ul optim pentru digestie enzimatică. Apoi se adaugă 2...5% amidon ali-  
25 mentar și 0,5...1% produs comercial enzimatic ce conține: 30000 MWU lipază; 900 unit/g  
celulază; 1200 unit/g amilază și 10000 unit/g protează. Amestecul se menține timp de  
27 1,5...2,5 h la temperatura de 35...40°C. Biopolimerii proteici astfel obținuți se livrează fie în  
stare lichidă, ambalați în butoaie de plastic, sau se usucă și se ambalează în saci de poli-  
29 etilenă, însoțiți de instrucțiuni de utilizare.

Biopolimerul proteic obținut conform exemplurilor 1 și 2 are următoarele caracteristici:  
31 conținut de substanțe organice 63...89%; 289...935 mg azot nitric/100 g biopolimer;  
150...380 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /100 g biopolimer; 138...362 mg K, Na, Ca, Mg/100 g biopolimer;  
33 pH = 7...7,8.

35 Procedul enunțat stabilește o tehnologie de conversie a deșeurilor de piele wet white  
cu conținut de titan, care, printr-un tratament chimico-enzimatic, conduce la obținerea de bio-  
polimeri proteici care pot fi folosiți ca fertilizatori în agricultură.

# RO 128297 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a unui biopolimer proteic din deșeuri de piei cu conținut de titan, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă, are loc amestecarea deșeurilor de piele cu conținut de titan cu 500...700% apă, la care se adaugă 7...10% CaO sau 2...5% MgO și 2...5% NaOH, raportat la cantitatea de deșeuri, timp de 4...6 h, apoi amestecul este hidrolizat într-o autoclavă, adăugându-se 3...7%  $K_2HPO_4$  și 0,3...1% acid boric, la 90...98°C, timp de 2,5...5 h, după care hidrolizatului se trece printr-o sită cu ochiuri de 0,5...1 mm<sup>2</sup>, rezultând o parte lichidă și un nămol cu un conținut de 4...9% titan, care, în a doua etapă, se amestecă, în raport de 5:3, cu o cantitate de deșeuri de piele, și se pretratează cu 200% apă și 1,5...3% MgO și 3...5% NaOH, la temperatura camerei, timp de 4...6 h, iar la final se adaugă 2...5% amidon alimentar și 0,5...1% produs comercial enzimatic, cu un conținut de 30000 MWU lipază, 900 unit/g celulază, 1200 unit/g amilază și 10000 unit/g protează, timp de 1...2 h, la temperatura de 35...40°C, rezultând, după cele două etape, un polimer proteic având 63...89% substanțe organice și 289...935 mg azot nitric/100 g polimer, și pH de 7...7,8.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 366/2018