



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00784**

(22) Data de depozit: **01/11/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2018** BOPI nr. **7/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2014** BOPI nr. **6/2014**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - SUCURSALA  
INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE-  
ÎNCĂLȚĂMINTE - BUCUREȘTI,  
STR. ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PIELOREX S.A., PREL.ȘOS.GIURGIULUI  
NR.33A, JILAVA, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **GAIDAU CARMEN-CORNELIA,  
STR.AL.PAPIU ILARIAN NR.6, BL.42, SC.2,  
ET.6, AP.53, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **POPESCU MARIANA, ALEEA SLĂȚIOARA  
NR.11, BL.C11, AP.2, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ACSINTE DOREL, ȘOS. PIPERA TUNARI  
NR.1H, VILA L10, VOLUNTARI, IF, RO;**  
• **SIMION DEMETRA,  
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.9, BL.7, SC.B,  
ET.3, AP.59, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101838294 (A); CN 102140121 (A)**

(54) **PROCEDEU DE CONCENTRARE A SOLUȚIEI DE EXTRACT  
DE TARA ȘI APLICAREA ACESTEIA LA PRELUCRAREA  
PIEILOR NATURALE**



# RO 129533 B1

1           Invenția se adresează industriei de materiale auxiliare pentru prelucrarea pieilor, și  
se referă la un procedeu prin care se obține o soluție concentrată în tanin vegetal, în vederea  
3 utilizării ca agent ecologic de pretanare a pieilor bovine pentru articole de încălțăminte,  
tapițerie de mobilă, auto etc.

5           Procedeul de concentrare a soluției de extract de tanant vegetal de Tara decurge prin  
utilizarea unei tehnologii membranare, în scopul utilizării ca tanant vegetal pentru prelucrarea  
7 pieilor naturale, ca alternativă la utilizarea tananților minerali și vegetali cunoscuți. Tanantul  
de Tara este cunoscut ca un tanant care conferă pieilor o culoare albă, rezistentă la lumină  
9 și la rupere deosebite, comparativ cu tananții comuni de Mimoza, Quebracho etc. Capacitatea  
de pătrundere în secțiunea pielii a tanantului de Tara este redusă datorită  
11 astringenței mari și structurii tipice de tanant hidrolizabil, de tip acid chinic galolilat.

13           Extragerea și concentrarea tananților vegetali se face în mod tradițional prin fierberea  
cu apă a plantelor bogate în tanin (scoarță, gale, frunze, păstăi, lemn), când se obține o  
soluție de maximum 5% concentrație, care apoi se concentrează prin evaporare în baterii  
15 în contracurent până la 40% concentrație. Procesul este energo- intensiv și utilizează  
cantități mari de apă.

17           Concentrarea prin membrane, deși este un procedeu cunoscut, nu s-a impus în  
domeniul concentrării tananților. Un brevet recent, **EPO-50019/05**, din 15.2.2012, se referă  
19 la utilizarea unui modul membranar spiralat de nanofiltrare, pentru concentrarea tananților  
extrași din lemnul de castan. Procedeul aduce îmbunătățiri semnificative procedurii clasice,  
21 prin concentrarea la 95% tanin, dar instalația este sofisticată și presupune utilizarea unei  
membrane costisitoare.

23           Alte referințe, Water Research 37 (2003) 2426-2434; **US 3853755**, au la bază  
utilizarea tehnicilor pe bază de membrane spiralate de ultrafiltrare, pentru recuperarea  
25 tananților din efluenți și reutilizarea la tăbăcirea pieilor.

27           Extracția acidului tanic pentru uz medical sau alimentar se poate realiza, conform  
brevetului **CN 101838294 (A)**, printr-o serie de etape care urmăresc utilizarea membranelor  
filtrante (ultrafiltrare, nanofiltrare) și ultrasunetelor pentru separarea acidului tanic de  
29 substanțele netanante și alți polifenoli. Combinarea celor două metode, ultrasonarea și  
filtrarea prin membrane, oferă avantajul obținerii unui produs pur, cu un randament  
31 îmbunătățit. Taninurile de Tara destinate tăbăcirii pieilor naturale prezintă o compoziție mai  
complexă comparativ cu acidul tanic, fiind oligomeri, și anume, esteri ai acidului chinic cu  
33 acidul poligalic, cu capacitate de a forma numeroase legături de hidrogen cu macromolecula  
de colagen din pieile naturale. În cazul procedurii prezentei invenții, utilizarea succesiunii  
35 de membrane de filtrare (microfiltrare, ultrafiltrare și osmoza inversă) asigură îmbogățirea  
tanantului de Tara în tanin, și reducerea substanțială a conținutului de netaninuri, cu efecte  
37 privind îmbunătățirea capacității de tăbăcire a macromoleculei de colagen din pieile de  
bovine.

39           Literatura nu consemnează utilizarea membranelor filtrante pentru concentrarea  
extractului de tanin de Tara. Principalul dezavantaj al utilizării tanantului comercial de Tara  
41 (care reprezintă o pudră de păstăi de Tara, nu un extract) este conținutul mare în substanțe  
netanante (minimum 35%) și pătrunderea lentă în structura pielii naturale.

43           Obiectivul prezentei invenții este de realizare a unui procedeu simplu de concentrare  
a soluției de Tara, fără consum mare de energie sau apă, pe bază de membrane filtrante  
45 (microfiltrare, ultrafiltrare și osmoză inversă), și care asigură o concentrare avansată în tanin  
pur.

47           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea concentrației de  
tanin din soluția de extract de tanin de Tara printr-un procedeu simplu și eficient.

# RO 129533 B1

Procedeul de concentrare a soluției de tanant de Tara obținută prin dizolvare în apă și centrifugare, conform invenției, înlătură dezavantajele stadiului tehnicii prin aceea că soluția de Tara este prefiltrată, microfiltrată printr-o membrană de acetat de celuloză cu pori de 0,45 μm, iar permeatul este concentrat printr-o membrană de ultrafiltrare din celuloză regenerată cu cut-off de 5000 Da, la presiune de 2...10 bari, sub flux de lichid de 10...50 L/m <sup>2</sup> h, și apoi printr-o membrană de osmoză inversă, de nitroceluloză cu pori de 0,025 μm, la presiune de 5...15 bari, și un flux de lichid de 10...20 L/m <sup>2</sup> h.	1
Un alt obiect al invenției este concentratul de soluție de tanant de Tara, ce are un conținut de tanin cuprins în intervalul 74...95%, iar raportul tanin/netanin este de 3,1.	3
Un ultim obiect al invenției este procedeul de pretanare a pieilor bovine depiclate la pH = 5, care constă în aceea că pieile imersate într-o cantitate de 70% apă cu 4% clorură de sodiu, la temperatura de 20°C (% raportate la greutatea pieilor), se tratează cu 3...7% tanin sub formă de concentrat de soluție de Tara, conform invenției, prin agitare timp de 60 min, după care se adaugă 2% agent de ungere stabil la electroliți, se continuă agitarea timp de 90 min, și se fixează cu 0,8% acid formic timp de 120 min, iar pieile se mențin în flotă în regim static, peste noapte.	5
Procedeul de concentrare a extractului de tanin vegetal de Tara, conform invenției, utilizează tehnica de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF) și osmoza inversă (OI), în flux tangențial.	7
Elaborarea procedurii a presupus selectarea tipului de membrane de filtrare (membrana de celuloză regenerată, membrana de nitroceluloză), a succesiunii de filtrare (MF, UF, OI), a fluxului optim de lichid (10...20 L/m <sup>2</sup> h), a presiunii (2...10 bari) și concentrației inițiale a soluției de Tara (9%), care să asigure concentrarea finală optimă în tanin (28...95%) și raportul optim dintre tanin și netanin (mai mare de 2,5).	9
Procedeul elaborat asigură o concentrare în tanin de la 9% în soluția inițială, până la 95% în soluția finală, și o creștere a raportului tanin/netanin de la 2,4 în soluția inițială, până la 3,1 în soluția concentrată.	11
Soluția de tanant de Tara concentrată s-a utilizat la pretăbăcirea pieilor bovine, în vederea obținerii unui sortiment de piele ecologică, de tip wet-white.	13
Procedeul de pretăbăcire utilizează 3...7% tanin raportat la pielea piclată (comparativ cu 10...20% în procedee convenționale), asigură temperatura de contracție de 68...71°C în stare pretăbăcită, și comportare bună la egalizare, operația care solicită cel mai mult rezistența hidrotermică a pieilor. Pretanarea pieilor cu tanant de Tara creează premiza reducerii poluării mediului cu materiale pe bază de săruri de crom, aldehydă glutarică sau cantități mari de tananți vegetali, și reprezintă o alternativă la procedeele practicate în prezent (aldehyda glutarică). În plus, deoarece tanantul de Tara provine din păstăile arbustului Tara, nu necesită, ca alte tipuri de tananți extrași din coajă sau lemn, despădurirea și, deci, contribuie la reducerea emisiei de CO <sub>2</sub> și la protejarea stratului de ozon.	15
Utilizarea tanantului de Tara la tăbăcirea pieilor asigură obținerea unor piei de culoare deschisă, cu fața netedă și rezistență la rupere foarte ridicată, comparativ cu alte tipuri de tananți vegetali care colorează pielea, sunt sensibili la lumină și nu sunt economici pentru a fi utilizați la pretanarea pieilor bovine.	17
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	19
- concentrarea tanantului de Tara de la 45...50% până la 75...95%, fără hidroliză suplimentară a taninului (concentrația în acid galic determinată prin HPLC și UV-VIS, produs de hidroliză, rămâne constantă) și, deci, fără creșterea astringenței;	21
- procedeul de concentrare nu utilizează membrane sau instalații complicate, nu denaturează substanțele active din soluția de tanant, și nu presupune consumuri mari energetice;	23

# RO 129533 B1

1 - aplicarea soluției concentrate de Tara asigură o pretanare corespunzătoare pieilor  
bovine, cu cantități reduse de tanin, cu rezistență hidrotermică suficientă pentru operația de  
3 egalizare, culoare deschisă, rezistență la lumină și o față rezistentă la rupere;  
- aplicarea procedurii de pretanare permite realizarea de produse din piele  
5 biodegradabile.

Se dau în continuare 2 exemple nelimitative de realizare a invenției.

## 7 Exemplul 1

Soluția de Tara se obține prin dizolvarea în proporție de 1:2 a unui amestec de Tara  
9 pudră: apă și încălzirea timp de 1 h, la 70°C, sub agitare. Soluția care urmează a fi  
concentrată se centrifughează timp de 5...20 min și se analizează în vederea stabilirii  
11 concentrației inițiale în tanin. Soluția de Tara obținută se prefiltrează, apoi se microfiltrează  
în vederea clarificării soluției și reținerii componentelor cu dimensiuni mari, prin utilizarea  
13 unei membrane de acetat de celuloză cu pori de 0,45 μm, apoi se colectează permeatul care  
se concentrează prin trecerea succesivă prin membrana de ultrafiltrare din celuloza  
15 regenerată cu cut-off de 5000 Da, la o presiune de 2...10 bari, sub un flux de lichid de  
10...50 L/m<sup>2</sup>h și prin membrana de osmoză inversă, din nitroceluloză cu pori de 0,025 μm,  
17 la o presiune de 5...15 bari și un flux de lichid de 10...20 L/m<sup>2</sup>h. Procesele de concentrare  
prin membrane s-au efectuat într-un modul de filtrare cu următorii parametri constructivi de  
19 lucru: suprafața membranelor activă de 28 cm<sup>2</sup>; circulația lichidului de tip tangențial, cu viteza  
variabilă; volumul util al rezervorului: 500 ml; presiunea de lucru: 0...10 bari. Procedul de  
21 concentrare a soluției de Tara este prezentat schematic în figură și asigură o concentrare  
a tanantului de 75...95% și o îmbunătățire a raportului tanin/netanin de la 2,4 la 3,1.

## 23 Exemplul 2

Pielele bovine piclate și șpăltuite la 1,4...1,6 mm se depiclează la pH = 5 cu 1% formiat  
25 de sodiu și 0,8% bicarbonat de sodiu, timp de 2 h, într-o flotă de 100% apă cu 4% clorură  
de sodiu, la temperatura de 20°C. Se scurge flota și se clătesc pieile cu apă curentă timp de  
27 10 min. Pretăbăcirea se face într-o flotă de 70% apă la 20°C, în care se adaugă 4% clorură  
de sodiu, 1% EDTA, 3...7% tanin sub formă de soluție Tara concentrată (27...36% substanță  
29 uscată și 74...95% tanin), se agită 60 min, după care se adaugă 2% agent de ungere stabil  
la electroliți, se continuă agitarea timp de 90 min, urmată de fixare cu 0,8% acid formic timp  
31 de 120 min. Pieile rămân imersate în flotă în regim static peste noapte. A doua zi se  
controlează secțiunea care trebuie să fie 100% pătrunsă de tanin, flota se scurge și pieile  
33 se clătesc cu apă curentă timp de 10 min. În continuare pieile stau la odihnă pe boc, timp de  
24 h, și sunt procesate uzual. Pieile finite obținute prezintă caracteristici fizico-mecanice care  
35 sunt comparabile cu cele ale pieilor prelucrate convențional (cu săruri de crom), au rezistență  
la sfâșiere superioară valorilor standardizate (29 N/mm față de 27 N/mm), rezistență la  
37 tracțiune ridicată (24 N/mm<sup>2</sup> față de 16 N/mm<sup>2</sup>) și rezistență hidrotermică ce este  
comparabilă cu a altor sortimente wet-white comerciale (74...80°C).

# RO 129533 B1

## Revendicări

1. Procedeu de concentrare a soluției de tanant de Tara obținută prin dizolvare în apă și centrifugare, **caracterizat prin aceea că** soluția de Tara este prefiltrată, microfiltrată cu o membrană de acetat de celuloză cu pori de 0,45  $\mu\text{m}$ , iar permeatul este concentrat printr-o membrană de ultrafiltrare din celuloză regenerată cu cut-off de 5000 Da, la presiune de 2...10 bari, sub flux de lichid de 10...50 L/m<sup>2</sup>h, și apoi printr-o membrană de osmoză inversă, de nitroceluloză cu pori de 0,025  $\mu\text{m}$ , la presiune de 5...15 bari și un flux de lichid de 10...20 L/m<sup>2</sup>h. 3 5 7 9
2. Concentrat de soluție de tanant de Tara, **caracterizat prin aceea că** are un conținut de tanin cuprins în intervalul 74...95%, iar raportul tanin/netanin este de 3,1. 11
3. Procedeu de pretanare a pieilor bovine depiclate la pH = 5, **caracterizat prin aceea că** pieile imersate într-o cantitate de 70% apă cu 4% clorură de sodiu, raportate la greutatea pieilor, la temperatura de 20°C, se tratează cu 3...7% tanin sub formă de concentrat de soluție de Tara definită în revendicarea 2, prin agitare timp de 60 min, după care se adaugă 2% agent de ungere stabil la electroliți uzual, se continuă agitarea timp de 90 min, și se fixează cu 0,8% acid formic timp de 120 min, iar pieile se mențin în flotă în regim static, peste noapte. 13 15 17

