



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00784

(22) Data de depozit: 01.11.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.06.2014 BOPI nr. 6/2014

(71) Solicitant:

• 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, AP. 53, ET. 6, 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru concentrarea soluției de extract de Tara, în vederea obținerii unui concentrat, precum și la un procedeu pentru prelucrarea ecologică a pieilor bovine. Procedeu conform invenției constă într-o succesiune de faze de prefiltrare și de microfiltrare cu o membrană din acetat de celuloză, urmate de o fază de concentrare a permeatului obținut, prin nanofiltrare cu o membrană regenerată, din celuloză, la o presiune de 2...10 bari, și prin osmoza inversă, cu o membrană din nitroceluloză, la o presiune

de 5...15 bari. Concentratul conform invenției conține 74...75% în greutate tanin și are un raport tanin/netanin de 3:1. Procedeu conform invenției constă în prețanarea timp de 90 min a pieilor de bovine depiclate la un pH = 5, într-o flotă de apă în care a fost adăugată 3...7% soluție de Tara concentrată, după care urmează o fixare cu acid formic la un pH = 3, 7, timp de 120 min.

Revendicări: 4



12

12/12/2012  
11-2012

## PROCEDEU DE CONCENTRARE A SOLUTIEI DE EXTRACT DE TARA SI APLICAREA ACESTEIA LA PRELUCRAREA PIEILOR NATURALE

Invenția se referă la un procedeu de concentrare a soluției de extract de tanant vegetal de Tara prin utilizarea unei tehnologii membranare, în scopul utilizării ca tanant vegetal pentru prelucrarea 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 lumina și la rupere deosebită comparativ cu tananții comuni de Mimoza, Quebracho etc. Capacitatea de pătrundere în secțiunea pielii a tanantului de Tara este redusă datorită astringenței mari și structurii tipice de tanant hidrolizabil de tip acid chinic galolilat.

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

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 la utilizarea unui modul membranar spiralat de nanofiltrare pentru concentrarea tananților extrasi din lemnul de castan. Procedeu aduce îmbunătățiri semnificative procedurii clasice, prin concentrarea la 95% tanin, dar instalația este sofisticată și presupune utilizarea unei membrane costisitoare.

Alte referințe au la baza utilizarea tehnicilor pe baza membrane spiralate de ultrafiltrare pentru recuperarea tananților din efluenți și reutilizarea la tabacirea pieilor [Water Research 37 (2003) 2426–2434; USA Patent 3853755].

Literatura nu consemnează utilizarea membranelor filtrante pentru concentrarea extractului de tanin vegetal de Tara, tanin care se utilizează sub formă de pudră, obținută prin macinarea pastailor de Tara.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea metodei de concentrare a extractului de tanin vegetal de Tara pe baza de membrane de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF) și osmoza inversă (OI), în flux tangential și de aplicare a soluției concentrate la prelucrarea pieilor bovine.

Procedeu propus pentru brevetare se distinge de procedeele cunoscute prin utilizarea simplă a membranelor de: microfiltrare, ultrafiltrare și osmoza inversă, fără

consum mare de energie sau apa, fara hidroliza suplimentara a taninului de Tara si cu obtinerea unei concentratii de 75-95% tanin, comparativ cu 40-45% concentratia de tanin din pulberea de Tara.

Elaborarea procedului a presupus selectarea tipului de membrane de filtrare, succesiunii de filtrare, a fluxului, presiunii si volumului de lichid, concentratiei initiale a solutiei de Tara, care sa asigure concentrarea finala optima in tanin, raportul optim dintre tanin si netanin.

Procedeul elaborat asigura o concentrare in tanin de la 9% in solutia initiala pana la 95% in solutia finala si o crestere a raportului tanin/netanin de la 2,4 in solutia initiala pana la 3,1 in solutia concentrata.

Solutia de tanant de Tara concentrata s-a utilizat la pre-tabacirea pieilor bovine in vederea obtinerii unui sortiment de piele ecologica, de tip wet-white.

Procedeul de pre-tabacire utilizeaza 3-7% tanin raportat la pielea piclata si asigura temperatura de contractie de 68<sup>0</sup>C-71<sup>0</sup>C si comportare buna la egalizare, operatia care solicita cel mai mult rezistenta hidrotermica a pieilor. Pre-tanarea pieilor cu tanant de Tara creeaza premiza reducerii poluarii mediului cu saruri de crom sau cantitati mari de tananti vegetali si reprezinta o alternativa la procedeele practicate in prezent. In plus, deoarece tanantul de Tara provine din pastaile arbustului Tara, nu necesita, ca alte tipuri de tananti extrasi din coaja sau lemn, despadurirea si deci contribuie la reducerea emisiei de CO<sub>2</sub> si protectiei stratului de ozon.

Utilizarea tanantului de Tara la tabacirea pieilor asigura obtinerea unor piei de culoare deschisa, cu fata neteda si rezistenta la rupere foarte ridicata, comparativ cu alte tipuri de tananti vegetali care coloreaza pielea, sunt sensibili la lumina si nu sunt economici pentru a fi utilizati la pre-tanarea pieilor bovine.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- concentrarea taninului de Tara de la 45-50% pana la 75-95%, fara hidroliza suplimentara a tanatului (concentratia in acid galic determinata prin HPLC si UV-VIS, produs de hidroliza, ramane constanta) si deci fara cresterea astringentei;

- procedeul de concentrare nu utilizeaza membrane sau instalatii complicate, nu denatureaza substantele active din solutia de tanant si nu presupune consumuri mari energetice;

- aplicarea solutiei concentrate de Tara asigura o pre-tanare corespunzatoare pieilor bovine, rezistenta hidrotermica suficienta pentru operatia de egalizare, culoare deschisa, rezistenta la lumina si o fata rezistenta la rupere;

- aplicarea procedului de pre-tanare permite realizarea de produse din piele biodegradabile.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției:

**Exemplul 1.** Soluția de Tara se obține prin dizolvarea în proporție de 1:2 a unui amestec de Tara pudră: apă și încălzirea timp de 1 oră, la 70°C, sub agitare. Soluția care urmează să fie concentrată se centrifughează timp de 5-20 minute și se analizează în vederea stabilirii concentrației inițiale în tanin. Soluția de Tara obținută se pre-filtrează, apoi se microfiltrează în vederea clarificării și reținerii componentelor cu dimensiuni mari, prin utilizarea unei membrane de acetat de celuloză cu pori de 0,45 μm, apoi se colectează permeatul care se concentrează prin succesiunea de membrane de ultrafiltrare cu o membrană de celuloză 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 de osmoza inversă cu o membrană de nitroceluloză cu pori de 0,025 μm, la o presiune de 5-15 bari și un flux de lichid de 10-20 L/m<sup>2</sup>h, în modulul de filtrare KMS Laboratory Cell CF-1, cu următorii parametri constructivi de lucru: suprafața membranară activă de 28 cm<sup>2</sup>; circulația lichidului de tip tangential, cu viteză variabilă; volumul util al rezervorului: 500 ml; presiunea de lucru: 0-10 bari.

Procedul de concentrare a soluției de Tara este prezentat schematic în Figura 1 și asigură o concentrare a taninului de 75-95% și o îmbunătățire a raportului tanin/netanin de la 2,4 la 3,1.

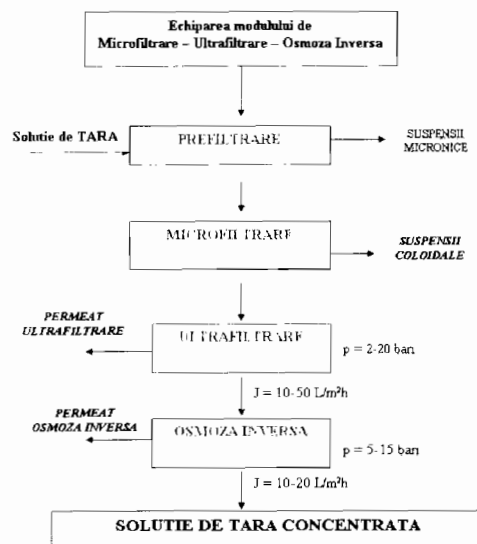


Figura 1- Schema procedului de concentrare în tanin a soluției de Tara

**Exemplul 2.** Pieile bovine piclate si spaltuite la 1,4-1,6 mm se de-picleaza la pH= 3,8-5 cu 1% formiat de sodiu si 0,8% bicarbonat de sodiu timp de 2 ore, intr-o flota de 100% apa cu 4% clorura de sodiu la temperatura de 20<sup>0</sup>C. Se scurge flota si se clatesc pieile cu apa curenta timp de 10 minute. Pre-tabacirea se face intr-o flota de 70% apa de 20<sup>0</sup>C, cu 1% EDTA, 3-7% tanin sub forma de solutie Tara concentrata (27-36% substanta uscata si 74-95% tanin), 2% agent de ungere stabil la electroliti, cu agitare, timp de 90 minute, urmata de fixare cu 0,8% acid formic timp de 120 minute. Pieile raman imersate in flota static peste noapte. A doua zi se controleaza sectiunea care trebuie sa fie 100% patrunda de tanin, flota se scurge si pieile se clatesc cu apa curenta timp de 10 minute. In continuare piele stau la odihna pe boc, timp de 24 de ore si sunt procesate uzual.

## REVENDICĂRI

1. Procedeu de concentrare a solutiei de tanant de Tara obtinuta prin dizolvare in apa si centrifugare, **caracterizat prin aceea ca**, solutia de Tara este pre-filtrata, microfiltrata cu o membrana de acetat de celuloza cu pori de 0,45  $\mu\text{m}$ , permeatul este concentrat prin succesiunea de membrane de ultrafiltrare format dintr-o membrana de celuloza regenerata cu cut-off de 5000 Da si de osmoza inversa, cu o membrana de nitroceluloza cu pori de 0,025  $\mu\text{m}$ .
2. Procedeu de concentrare a solutiei de tanant de Tara obtinuta conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, solutia de Tara este pre-filtrata, microfiltrata, permeatul este concentrat prin membrana de ultrafiltrare la presiune de 2-10 bari, sub un flux de lichid de 10-50 L/m<sup>2</sup>h si prin membrana de osmoza inversa la o presiune de 5-15 bari si un flux de lichid de 10-20 L/m<sup>2</sup>h, in modulul de filtrare KMS Laboratory Cell CF-1.
3. Concentrat de solutie de tanant de Tara, **caracterizat prin aceea ca**, este concentrat prin procedeul descris la revendicarile 1 si 2 si prezinta caracteristici de concentratie in tanin intre 74-95% si raportul tanin/netanin de 3.1.
4. Procedeu de pre-tanare a pieilor bovine depiclate la pH=5, **caracterizat prin aceea ca**, utilizeaza 3-7% tanin sub forma de solutie de Tara concentrata, conform procedeului descris la revendicarile 1, 2 si 3, intr-o flota de apa la 20<sup>0</sup>C, 2% agent de ungere stabil, timp de 90 de minute, urmat de fixare cu acid formic la pH=3,7 timp de 120 de minute.

## PROCEDEU DE CONCENTRARE A SOLUTIEI DE EXTRACT DE TARA SI APLICAREA ACESTEIA LA PRELUCRAREA PIEILOR NATURALE

Invenția se referă la un procedeu de concentrare a soluției de extract de tanant vegetal de Tara prin utilizarea unei tehnologii pe baza de membrane, în scopul utilizării ca tanant vegetal pentru prelucrarea 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 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 astringenței mari și structurii tipice de tanant hidrolizabil de tip acid chinic galolilat.

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

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 la utilizarea unui modul de membrană spiralată de nanofiltrare pentru concentrarea tananților extrasi din lemnul de castan. Procedul aduce îmbunătățiri semnificative procedurii clasice, prin concentrarea la 95% tanin, dar instalația este sofisticată și presupune utilizarea unei membrane costisitoare.

Alte referințe au la baza utilizarea tehnicilor pe baza membrane de ultrafiltrare spiralate pentru recuperarea tananților din efluenți și reutilizarea la tabacirea pieilor [Water Research 37 (2003) 2426–2434].

Literatura nu consemnează utilizarea membranelor de filtrare pentru concentrarea extractului de tanin vegetal de Tara, tanin care se utilizează sub formă de pudră obținută prin macinarea pastailor de Tara.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea metodei de concentrare a extractului de tanin vegetal de Tara pe baza de membrane de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF) și osmoza inversă (OI), în flux tangential și de aplicare a soluției concentrate la prelucrarea pieilor bovine.

Procedul propus pentru brevetare se distinge de procedeele cunoscute prin utilizarea simplă a membranelor de microfiltrare, ultrafiltrare și osmoza inversă, fără

consum mare de energie sau apa, fara hidroliza suplimentara a taninului de Tara si cu obtinerea unei concentratii de 75-95% tanin, comparativ cu 40-45% concentratia de tanin din pulberea de Tara.

Elaborarea procedului a presupus selectarea tipului de membrane de filtrare, succesiunii de filtrare, a fluxului, presiunii si volumului de lichid, concentratiei initiale a solutiei de Tara, care sa asigure concentrarea finala optima in tanin, raportul optim dintre tanin si netanin.

Procedeul elaborat asigura o concentrare in tanin de la 9% in solutia initiala pana la 95% in solutia finala si o crestere a raportului tanin/netanin de la 2,4 in solutia initiala pana la 3,1 in solutia concentrata.

Solutia de tanant de Tara concentrata s-a utilizat la pre-tabacirea pieilor bovine in vederea obtinerii unui sortiment de piele ecologica, de tip wet-white.

Procedeul de pre-tabacire utilizeaza 3-7% tanin raportat la pielea piclata si asigura temperatura de contractie de 68°C-71°C si comportare buna la egalizare, operatia care solicita cel mai mult rezistenta hidrotermica a pieilor. Pre-tanarea pieilor cu tanant de Tara creeaza premiza reducerii poluarii mediului cu saruri de crom sau cantitati mari de tananti vegetali si reprezinta o alternativa la procedeele practicate in prezent. In plus, deoarece tanantul de Tara provine din pastaile arbustului Tara, nu necesita, ca alte tipuri de tananti extrasi din coaja sau lemn, despadurirea si deci contribuie la reducerea emisiei de CO<sub>2</sub> si protectiei stratului de ozon.

Utilizarea tanantului de Tara la tabacirea pieilor asigura obtinerea unor piei de culoare deschisa, cu fata neteda si rezistenta la rupere foarte ridicata, comparativ cu alte tipuri de tananti vegetali care coloreaza pielea, sunt sensibili la lumina si nu sunt economici pentru a fi utilizati la pre-tanarea pieilor bovine.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje:

- concentrarea taninului de Tara de la 45-50% pana la 75-95%, fara hidroliza suplimentara a acidului galic si deci a astringentei;
- procedeul de concentrare nu utilizeaza membrane sau instalatii complicate, nu denatureaza substantele active din solutia de tanant si nu presupune consumuri mari energetice;
- aplicarea solutiei concentrate de Tara asigura o pre-tanare corespunzatoare pieilor bovine, rezistenta hidrotermica suficienta pentru operatia de egalizare, culoare deschisa, rezistenta la lumina si o fata rezistenta la rupere;



- aplicarea procedurii de pre-tanare permite realizarea de produse din piele biodegradabile.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției:

**Exemplul 1.** Soluția de Tara se obține prin dizolvarea în proporție de 1:2 a unui amestec de Tara pudră: apă și încălzirea timp de 1 oră, la  $70^{\circ}\text{C}$ , sub agitare. Soluția care urmează să fie concentrată se centrifughează timp de 5-20 minute și se analizează în vederea stabilirii concentrației în tanin inițială. Soluția de Tara obținută se pre-filtrează, apoi se microfiltrează în vederea clarificării și reținerii componentelor cu dimensiuni mari, prin utilizarea unei membrane de acetat de celuloză cu pori de  $0,45\ \mu\text{m}$ , apoi se colectează permeatul care se concentrează prin succesiunea de membrane de ultrafiltrare cu o membrană de celuloză regenerată cu cut-off de 5000 Da, la o presiune de 2-10 bari, sub un flux de lichid de  $10-50\ \text{L/m}^2\text{h}$  și de osmoză inversă cu o membrană de nitroceluloză cu pori de  $0,025\ \mu\text{m}$ , la o presiune de 5-15 bari și un flux de lichid de  $10-20\ \text{L/m}^2\text{h}$ , în modulul de filtrare KMS Laboratory Cell CF-1 cu următorii parametri constructivi de lucru: suprafața membranară activă de  $28\ \text{cm}^2$ ; circulația lichidului de tip tangential, cu viteza variabilă; volumul util al rezervorului: 500 ml; presiunea de lucru: 0-10 bari.

Procedura de concentrare a soluției de Tara este prezentată schematic în Figura 1 și asigură o concentrare a taninului de 75-95% și o îmbunătățire a raportului tanin/netanin de la 2,4 la 3,1.

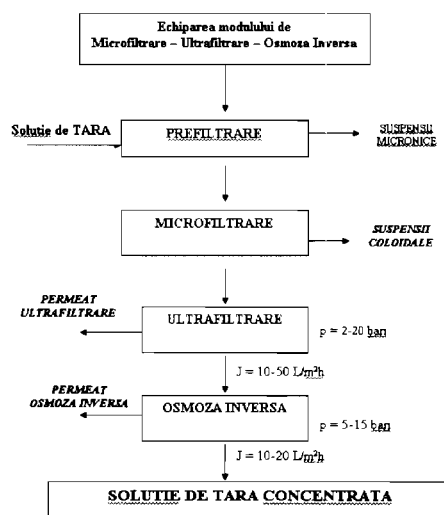


Figura 1- Schema procedurii de concentrare în tanin a soluției de Tara

**Exemplul 2.** Pieile bovine piclate si spaltuite la 1,4-1,6 mm se de-picleaza la pH= 3,8-5 cu 1% formiat de sodiu si 0,8% bicarbonat de sodiu timp de 2 ore, intr-o flota de 100% apa cu 4% clorura de sodiu la temperatura de 20°C. Se scurge flota si se clatesc pieile cu apa curenta timp de 10 minute. Pre-tabacirea se face intr-o flota de apa de 20°C, cu 1% EDTA, 3-7% tanin sub forma de solutie Tara concentrata (27-36% substanta uscata si 74-95% tanin), 2% agent de ungere stabil la electroliti, cu agitare, timp de 90 minute, urmata de fixare cu 0,8% acid formic timp de 120 minute. Pieile raman imersate in flota static peste noapte. A doua zi se controleaza sectiunea care trebuie sa fie 100% patrinsa de tanin, flota se scurge si pieile se clatesc cu apa curenta timp de 10 minute. In continuare piele stau la odihna pe boc, timp de 24 de ore si sunt procesate uzual.

## REVENDICĂRI

1. Procedeu de concentrare a solutiei de tanant de Tara obtinuta prin dizolvare in apa si centrifugare, **caracterizat prin aceea ca**, solutia de Tara este pre-filtrata, microfiltrata cu o membrana de acetat de celuloza cu pori de 0,45  $\mu\text{m}$ , permeatul este concentrat prin succesiunea de membrane de ultrafiltrare format dintr-o membrana de celuloza regenerata cu cut-off de 5000 Da si de osmoza inversa cu o membrana de nitroceluloza cu pori de 0,025  $\mu\text{m}$ .
2. Procedeu de concentrare a solutiei de tanant de Tara obtinuta conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, solutia de Tara este pre-filtrata, microfiltrata, permeatul este concentrat prin membrana de ultrafiltrare la presiune de 2-10 bari, sub un flux de lichid de 10-50 L/m<sup>2</sup>h si prin membrana de osmoza inversa la o presiune de 5-15 bari si un flux de lichid de 10-20 L/m<sup>2</sup>h, in modulul de filtrare KMS Laboratory Cell CF-1.
3. Concentrat de solutie de tanant de Tara conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca**, este concentrat prin procedeele descrise la revendicarile 1 si 2 si prezinta caracteristici de concentratie in tanin intre 74-95% si raportul tanin/netanin de 3.1.
4. Procedeu de pre-tanare a pieilor bovine depiclate la pH=5 si pre-tanate cu solutia concentrata de Tara conform revendicarii 3, **caracterizat prin aceea ca**, utilizeaza 3-7% tanin sub forma de solutie de Tara concentrata conform procedului descris la revendicarile 1 si 2, intr-o flota de apa la 20<sup>0</sup>C, 2% agent de ungere stabil, timp de 90 de minute, urmat de fixare cu acid formic la pH=3,7 timp de 120 de minute.