



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00823

(22) Data de depozit: 15/11/2016

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(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

(72) Inventatori:  
• CRUDU MARIAN,  
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,  
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;

• MAIER STELIAN SERGIU,  
STR.FĂNTĂNILOR NR.37, BL.B 2, ET.7,  
AP.69, IAȘI, IS, RO;  
• ROȘU LILIANA, STR. DUMBRAVA ROȘIE  
NR. 23, IAȘI, IS, RO;  
• CRUDU ANDRA MANUELA,  
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,  
SC.A, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• POPESCU MARIANA, ALEEA SLĂȚIOARA  
NR.11, BL.C11, AP.2, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDU PENTRU PRETANAREA  
PIELOR CU DERIVAȚI PROTEICI ȘI OXIZI METALICI,  
OBTINUȚI DIN DEȘEURI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu de pretanare a pieilor pentru obținerea de semifabricate de piei pretăbăcite fără crom tip wet-white. Compoziția conform invenției este constituită, în procente masice, din 30...35% deșeuri de piele netăbăcită, 2,5...3% deșeuri metalice de titan, având un conținut de 98...99,5% titan pur, 7,5...8,5% acid sulfuric tehnic, având o concentrație de 95...96%, și 50...60% apă industrială, având un conținut de 40...50% substanțe proteice, 17...18% oxizi metalici și 18...20% reziduu mineral. Procedeu conform invenției constă în aceea că o cantitate de 5...10% compoziție tanantă, raportat

la greutatea pieilor gelatină, se dozează în flota de piclare de 30...70%, la temperatura de 20...25°C, pH de 2,7...2,9 și densitate de 1,055...1,060 g/ml, după care valoarea pH-ului se modifică la 1,4...1,8, timp de 60...120 min, apoi se adaugă sub agitare agenți de bazificare și produse de ungere, rezultând piei pretăbăcite fără crom, având un conținut de 80...90% substanță proteică, 6...8% oxizi metalici, 8...12% cenușă, pH de 3,5...3,7 și o temperatură de contracție de 69...72°C.

Revendicări: 2



## COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU PRETANAREA PIEILOR CU DERIVAȚI PROȚEICI ȘI OXIZI METALICI, OBTINUȚI DIN DEȘEURI

### DESCRIERE

**Invenția se referă la o compoziție destinată pretanării pieilor și la procedeul de utilizare a acesteia, caracterizate prin aceea că pornește de la deșeuri cu conținut proteic și respectiv cu conținut de oxizi metalici. Compoziția care face obiectul prezentei invenții se obține prin prelucrarea simultană a ștuțuiturii din piei de bovine netăbăcite și a deșeurilor metalice de titan, sub formă de șpan, rezultate la prelucrarea mecanică a lingourilor cu înalt conținut de titan. Procedeul pentru utilizarea compoziției propuse nu modifică tehnologiile curente de prelucrare a pieilor.**

Este cunoscut faptul că industria de prelucrare a pieilor reprezintă un poluator de medie amploare și un mare consumator de apă. Ea recurge la o serie de compuși chimici cu impact toxic și ecotoxic și generează volume ridicate de deșeuri solide și lichide, greu de gestionat. Între factorii poluanți specifici respectivei industrii se clasează și sărurile metalelor grele, în special cele de crom. Acestea tind să se acumuleze în timp, accentuând efectele nocive asupra mediului și populației.

Principala sursă de reziduuri și deșeuri cu conținut de metale grele este operația de tăbăcire minerală, care se realizează actualmente preponderent cu săruri complexe ale cromului trivalent. Eliminarea stocării deșeurilor de piele, fie acestea cu conținut de crom sau nu și transformarea acestora în resurse reciclabile reprezintă principala tendință actuală, subsumată spiritului economiei circulare, de mimare a circuitelor naturale bazate pe schimburi de materie și energie.

La prelucrarea a 1000 kg piele de bovine rezultă circa 750 kg deșeuri, dintre care 590 kg reprezintă deșeuri de piele netăbăcită cu un conținut proteic ridicat, de peste 80% din substanța uscată. Aceste din urmă deșeuri reprezintă resursa pentru una dintre componentele reciclate conform prezentei invenții. Cea de-a doua componentă este reprezentată de deșeurile rezultate la prelucrarea mecanică a lingourilor de titan pur (cu un nivel al impurităților de sub 0,5%), a căror reciclare prin topire este însă intens energofagă și de aceea nerentabilă economic.

**Din literatura de specialitate și din cea de brevete, este cunoscut faptul că drept soluții pentru înlocuirea cromului în operația de tăbăcire a pieilor s-au propus:**

- utilizarea compozițiilor pe bază de sulfat de titanil (RU 2103372/1998 și RU 2112809(CI)/1998), care însă prezintă dezavantajul ca se obțin prin procedee complicate și costisitoare;
- pretanarea pieilor cu săruri de titan dozate în flota de piclare (IT 1262542 (B)/1996), urmată de tăbăcirea propriu-zisă cu diverși agenți tananți, fapt care prelungește mult durata proceselor tehnologice de prelucrare;
- pretăbăcirea pieilor cu amestecuri de dioxid de titan și dioxid de siliciu (JP 20062139(A)/2006), care însă conduce la piei cu rigiditate ridicată, limitând gama sortimentală la cea a pieilor ferme;
- tăbăcirea pieilor cu amestecuri de săruri complexe ale cromului trivalent și ale aluminiului trivalent (RO 103051(B1)/1992, RO 103050(B1)/1992), care însă reduce în mică măsură consumul de crom în scop de tăbăcire;

- pretăbăcirea pieilor cu agenți tananți de sinteză polimerici anionici (J. R. Rao și colab., Pickle-free chrome tanning using a polymeric synthetic tanning agent for cleaner leather processing, *Clean Technologies and Environmental Policy* 6, 2004, p. 243-249 și WO 2005014865 A1/2005), care asigură reducerea cantităților de săruri de crom necesare, dar nu le elimină din tehnologiile de tăbăcire;
- utilizarea așa-zisului biotanin, un derivat proteic obținut prin hidroliză, în vederea epuizării avansate a cromului din flotele de tăbăcire (J. Kanagaraj și colab., Interaction of aldehyde developed from amino acids of tannery waste in a lower-chrome tannage, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, ISSN 0144-0322, 89 (1), 2005, p. 18-27; J. Kanagaraj și colab., Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review, *Journal of Cleaner Production*, 89, 2015, 1-17), care reduce doar încărcătura poluantă a apelor uzate din tăbăcării, fără a evita utilizarea cromului ca agent tanant.

**Problema pe care o rezolvă invenția** constă în soluționarea concomitentă a două tematici legate de reducerea impactului ecotoxic al tehnologiilor industriale, prin valorificarea a două surse de deșeuri dificil reciclabile (respectiv cele de piele netăbăcită și cele de șpan din titan) și respectiv prin includerea compoziției brevetate în produse destinate pretăbăcirii pieilor, pretăbăcire aplicată conform procedului propus, cu efecte tehnologice benefice sporirii calității pieilor finite.

**Soluția inventivă** înlătură dezavantajele procedeelor mai sus menționate și constă în elaborarea unei compoziții de pretanare a pieilor și a unui procedeu de pretăbăcire utilizând compoziția propusă, în vederea obținerii unor semifabricate de piei tăbăcite fără crom. Compoziția de pretăbăcire, conform invenției, se prepară pornind de la 30-35% deșeuri de piele de bovine netăbăcită (cenușărită și decalcificată), 2,5-3,0% deșeuri metalice de titan cu puritate de 98-99,5%, 7,5-8,5% acid sulfuric tehnic cu concentrația de 95-96% și 50-60% apă industrială. După concentrare și deshidratare, compoziția rezultată are aspectul unei pulberi de culoare gri-bej (greige) și un conținut de 40-50% forme proteice, 17-18% oxizi metalici, 18-20% cenușă, iar pH-ul soluției 10 % preparată din respectiva compoziție este de 1,6-1,8.

Procedeu de pretanare a pieilor de bovine, conform invenției, asigură obținerea semifabricatelor de piei tăbăcite fără crom (de tip wet-white) și utilizează o cantitate de 5-10% compoziție tanantă, raportat la greutatea pieilor gelatină, care se dozează în flota de piclare de 30-70%, cu temperatura de 20-25 °C și pH 2,7-2,9 și densitate de 1,055-1,060 g/mL.

După adăugarea compoziției descrise în prezentul brevet, valoarea pH-ului flotei de tăbăcire scade până la valori de 1,4-1,8 unități, ceea ce favorizează pătrunderea rapidă a agentului tanant în secțiunea dermei timp de 60-120 minute. În continuare, valoarea pH-ului flotei de pretăbăcire se ridică lent până la 3,7-3,9 utilizând 1,5-2,0% agenți de bazificare (oxid de magneziu, bicarbonat de sodiu, carbonat de sodiu, sau produse comerciale), apoi se dozează 2-3% produse de ungere a pieilor rezistente la electroliți. După 4-6 ore de agitare la butoi se obțin semifabricate de piei (pre)tăbăcite fără crom, cu următoarele caracteristici: substanța proteică 80-90%, oxizi metalici 6-8%, 8-12% cenușă, valori ale pH-ului extractului apos cuprinse între 3,5 și 3,7, temperatura de contracție de circa 69-72°C.

Avantajele utilizării compoziției și respectiv aplicării procedului descrise în

prezentul brevet constau în faptul că:

- pentru obținerea compoziției de pretăbăcire a pieilor bovine se valorifică deșeuri provenite din două industrii, respectiv prelucrarea pieilor și metalurgia neferoasă;
- compoziția destinată pretăbăcirii pieilor se obține printr-un procedeu relativ simplu și necostisitor;
- se obțin produse auxiliare cu plusvaloare ridicată;
- utilizarea compoziției pentru pretanarea pieilor bovine nu impune modificarea tehnologiilor curente de prelucrare;
- se obțin semifabricate pretăbăcite fără crom, cu caracteristici fizico-chimice și mecanice la nivelul de performanță impus pe plan internațional acestor sortimente (wet-white);
- obținerea semifabricatelor de tip wet-white permite o mai largă diversificare sortimentală și coloristică;
- permite eco-etichetarea semifabricatelor din piele și a produselor confecționate din acestea;
- permite o mai largă valorificare a deșeurilor de piei pretăbăcite fără crom;
- compoziția tanantă are o eco-toxicitate redusă și contribuie la menținerea sănătății oamenilor și mediului înconjurător;
- conduce la diminuarea cheltuielilor din tăbăcării cu depozitarea și/sau transportul deșeurilor solide cât și a celor cu tratarea efluenților care nu conțin crom.

În continuare se prezintă două exemple privind obținerea și aplicarea compoziției pretanante, conform prezentei invenții.

#### EXEMPLUL 1

Compoziția pentru pretanarea pieilor se obține într-un vas de reacție prevăzut cu manta pentru reglarea temperaturii, sistem de agitare cu turație reglabilă și cu sistem pentru evacuarea gazelor rezultate în timpul sintezei, vas în care se introduc 57% apă industrială, 8% acid sulfuric tehnic (95-96%), 2,7% deșeuri metalice (șpan) de titan extrapur (98-99,5% adăugate treptat în porții mici, sub agitare), iar amestecul se agită timp de 120 minute, la temperatura de 85 °C, până la completa dizolvare a șpanului. În continuare se adaugă 32-36% deșeuri de piele de bovine netăbăcită (cenușărită, decalcificată și mărunțită) și se continuă agitarea timp de 360 minute, la 90°C. Compoziția rezultată se filtrează odată cu scoaterea sa din vasul de reacție, se concentrează și se deshidratează, rezultând o pulbere de culoare gri-bej ce are un conținut de substanțe proteice de circa 48%, oxizi metalici 17%, cenușa 18%, substanță uscată 80%, iar pH-ul soluției 10% este de 1,8.

#### EXEMPLUL 2

Pielele bovine prelucrate până la faza de piclare inclusiv, conform procedeelelor cunoscute, se supun operației de pretăbăcire într-un butoi tăbăcăresc cu turația de 7-10 rotații/minut. Parametrii flotei de piclare sunt: 40% raport de flotă, temperatura de 20-25 °C, pH 2,9 unități, densitate de 1,055 g/mL. În această flotă se dozează 10% de compoziție tanantă obținută conform Exemplului 1, raportat la greutatea pielii gelatina, când pH-ul flotei de pretanare scade până circa 1,8 unități. După 120 minute de agitare se controlează pătrunderea compoziției tanante în piele, iar apoi

se adaugă 3% agent de preungere și agentul de bazificare, respectiv 1,5-2,0 % oxid de magneziu (sau agent de autobazificare comercial, cu conținut de oxid de magneziu), pentru fixarea tanantului în secțiunea dermei. Agitarea la butoi se continuă încă 360 minute. La finalul operației de pretabacire-bazificare pH-ul flotei atinge valoarea de 3,9 unități.

Semifabricatele de piele astfel pretanate dobândesc o temperatură de contracție de 72 °C, suficientă pentru menținerea stabilității dimensionale în cursul operațiilor mecanice ulterioare. Fața semifabricatelor este netedă, iar culoarea este deschisă, aproape albă. Pielea rezultată prezintă plinătate ca urmare a unei creșteri evidente a volumului, ceea ce le face comparabile cu semifabricatele wet-white obținute prin tehnologiile clasice. Conținutul de substanța proteică a pielii astfel pretanate este de 81%, conținutul de oxizi metalici de 7%, substanțele minerale totale de 11%, pH-ul extractului apos este de 3,6 unități, iar conținutul de substanțe volatile este de circa 13%.

În continuare pieile se pot prelucra și finisa conform oricărei variante tehnologice cunoscute.

REVENDICĂRI

1. Compoziție pentru pretanarea pieilor **caracterizată prin aceea că** este obținută prin prelucrarea simultană a două tipuri de deșeuri industriale, respectiv 30-35% deșeuri de piele netăbăcita (cenușărită, decalcificată și mărunțită), 2,5-3,0% deșeuri metalice de titan sub formă de șpan cu un conținut de 98,0 - 99,5% titan pur, utilizând 7,5-8,5% acid sulfuric tehnic cu concentrația de 95-96% și 50-60% apă industrială, care, după concentrare și deshidratare, capătă aspectul unei pulberi de culoare gri-bej și un conținut de 40-50% substanțe proteice, 17-18% oxizi metalici, 18-20% reziduu mineral sec, iar valoarea pH-ului soluției 10% este 1,6-1,8 unități.
2. Procedeu pentru pretanarea pieilor utilizând compoziția tanantă preparată conform revendicării 1, dozată sub formă de pulbere, pentru obținerea semifabricatelor de piei pretabacite fără crom (wet-white), **caracterizat prin aceea că** implică dozarea unei cantități de 5-10% de compoziție tanantă raportat la greutatea pieilor gelatină, direct în flota de piclare cu următorii parametrii: raport de flotă 30-70%, temperatura 20-25 °C, densitatea 1,055-1,060 g/mL, pH 2,7-2,9; după agitarea la butoi tăbăcăresc timp de 60-120 minute, în flotă se adaugă 3% agent de ungere a pieilor și 1,5-2,0% agent de bazificare, continuând agitarea încă 4-6 ore; la final se obțin semifabricate de tip wet-white cu următoarele caracteristici: 80-90% substanță proteică, 6-8% oxizi metalici, 8-12% cenușă, valoarea pH-ului extractului apos 3,5-3,7 unități, temperatura de contracție 69-72°C.