



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00823**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

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

(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**

(72) Inventatori:  
• **CRUDU MARIAN,  
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,  
SC.A, ET.1, 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,SC.1, AP.2, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2006/070398; RO 130248 A0**

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



# RO 132589 B1

1           Invenția se referă la o compoziție destinată pretanării pieilor care se obține pornind  
de la deșeuri cu conținut proteic și cu conținut de oxizi metalici și la un procedeu de pre-  
3           tanare folosind compoziția conform invenției. Compoziția care face obiectul prezentei invenții  
se obține prin prelucrarea simultană a ștuțuiturii din piei de bovine netăbăcite și a deșeurilor  
5           metalice de titan, sub formă de șpan, rezultate la prelucrarea mecanică a lingourilor cu înalt  
conținut de titan. Procedeu pentru utilizarea compoziției propuse nu modifică tehnologiile  
7           curente de prelucrare a pieilor.

          Este cunoscut faptul că industria de prelucrare a pieilor reprezintă un poluator de  
9           medie ampolare 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  
11          gestionat. Între factorii poluanți specifici respectivei industriei se clasează și sărurile metalelor  
grele, în special cele de crom. Acestea tind să se acumuleze în timp, accentuând efectele  
13          nocive asupra mediului și populației.

          Principala sursă de reziduuri și deșeuri cu conținut de metale grele este operația de  
15          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  
17          nu și transformarea acestora în resurse reciclabile reprezintă principala tendință actuală,  
subsumată spiritului economiei circulare, de mimare a circuitelor naturale bazate pe  
19          schimburi de materie și energie.

          La prelucrarea a 1000 kg piele de bovine rezultă circa 750 kg deșeuri, dintre care  
21          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 compo-  
23          nentele 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  
25          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  
27          soluții pentru înlocuirea cromului în operația de tăbăcire a pieilor s-au propus:

29          - utilizarea compozițiilor pe bază de sulfat de titanil descrisă în brevetele **RU 2103372**  
și **RU 2112809**, care însă prezintă dezavantajul că se obțin prin procedee complicate și  
31          costisitoare;

33          - pretanarea pieilor cu săruri de titan dozate în flota de piclare descrisă în brevetul  
**IT 1262542**, urmată de tăbăcirea propriu-zisă cu diverși agenți tananți, fapt care prelungește  
mult durata proceselor tehnologice de prelucrare;

35          - pretăbăcirea pieilor cu amestecuri de dioxid de titan și dioxid de siliciu conform  
cererii de brevet **JP 20062139 (A)**, care însă conduce la piei cu rigiditate ridicată, limitând  
37          gama sortimentală la cea a pieilor ferme;

39          - tăbăcirea pieilor cu amestecuri de săruri complexe ale cromului trivalent și ale  
alumiului trivalent descrisă în brevetele **RO 103051 (B1)** și **RO 103050 (B1)**, care însă  
reduce în mică măsură consumul de crom în scop de tăbăcire;

41          - pretăbăcirea pieilor cu agenți tananți de sinteză polimerici anionici descrisă de J.  
R. Rao și colab. în *"Pickle-free chrome tanning using a polymeric synthetic tanning agent for  
43          cleaner leather processing"*, **Clean Technologies and Environmental Policy 6, 2004, p.**  
**243-249** și în cererea de brevet **WO 2005014865 A1/2005**, care asigură reducerea  
45          cantităților de săruri de crom necesare, dar nu le elimină din tehnologiile de tăbăcire;

47          - utilizarea așa-zisului biotanin, un derivat proteic obținut prin hidroliză, în vederea  
epuizării avansate a cromului din flotele de tăbăcire este descrisă de **J. Kanagaraj și colab.,**  
49          în *"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**

<b>0144-0322, 89 (1), 2005, p. 18-27; și J. Kanagaraj și colab., în “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.</b>	1 3 5
Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea componentelor și a rapoartelor de asociere ale acestora pentru obținerea compoziției de pretanare care valorifică două surse de deșeuri greu reciclabile, dar și asocierea componentelor cu etapele și condițiile procedurii de pretanare.	7 9
Compoziția de pretanare a pieilor, conform invenției înlătură dezavantajele stadiului tehnicii prin aceea că, se prelucrează simultan două tipuri de deșeuri industriale, respectiv 30-35% deșeuri de piele netăbăcită care a fost 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, cu 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, care are 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.	11 13 15 17
Procedeu de pretanare a pieilor de bovine care utilizează compoziția conform invenției, asigură obținerea semifabricatelor de piei tăbăcite fără crom (de tip wet-white) și utilizează o cantitate de 5-10% compoziție tanantă sub formă de pulbere, raportat la greutatea pieilor gelatină, care se dozează direct în flota de piclare având următoarele caracteristici: raport de flotă 30-70%, cu temperatura de 20-25°C, densitate de 1,055-1,060 g/mL și pH 2,7-2,9, se menține flota sub agitare în butoi tăbăcăresc timp de 60-120 min, apoi se adaugă 3% agent de ungere a pieilor și 1,5-2,0% agent de bazificare, continuând agitarea încă 4-6 h, rezultând 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.	19 21 23 25 27
După adăugarea compoziției în flota de piclare, 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 min. 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 cum ar fi 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 h de agitare la butoi se obțin semifabricate de piei (pre)tăbăcite fără crom, cu următoarele caracteristicile enumerate mai sus.	29 31 33 35
Avantajele utilizării compoziției și respectiv aplicării procedurii descrise în prezentul brevet constau în faptul că:	37
- pentru obținerea compoziției de pretăbăcire a pieilor bovine se valorifică deșeuri provenite din două industrii, respectiv prelucrarea pieilor și metalurgia neferoasă;	39
- compoziția destinată pretăbăcirii pieilor se obține printr-un procedeu relativ simplu și necostisitor;	41
- se obțin produse auxiliare cu plusvaloare ridicată;	43
- utilizarea compoziției pentru pretanarea pieilor bovine nu impune modificarea tehnologiilor curente de prelucrare;	45
- se obțin semifabricate pretăbăcite fără crom, cu caracteristici fizico-chimice și mecanice la nivelul de performanță impus pe plan internațional acestor sortimente (wet-white);	47

# RO 132589 B1

- 1 - obținerea semifabricatelor de tip wet-white permite o mai largă diversificare  
sortimentală și coloristică;
- 3 - permite eco-etichetarea semifabricatelor din piele și a produselor confecționate din  
acestea;
- 5 - permite o mai largă valorificare a deșeurilor de piei pretăbăcite fără crom;  
- compoziția tanantă are o eco-toxicitate redusă și contribuie la menținerea sănătății  
7 oamenilor și mediului înconjurător;  
- conduce la diminuarea cheltuielilor din tăbăcării cu depozitarea și/sau transportul  
9 deșeurilor solide cât și a celor cu tratarea efluenților care nu conțin crom.
- În continuare se prezintă două exemple nelimitative de obținere și aplicare a  
11 compoziției pretanante, conform prezentei invenții.

## Exemplul 1

13 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  
15 evacuarea gazelor rezultate în timpul sintezei, vas în care se introduc 57% apă industrială,  
8% acid sulfuric tehnic de concentrație 95-96%, 2,7% deșeuri metalice (șpan) de titan  
17 extrapur 98-99,5%, adăugate treptat în porții mici, sub agitare. Amestecul se agită timp de  
120 min, la temperatura de 85°C, până la completa dizolvare a șpanului. În continuare se  
19 adaugă 32-36% deșeuri de piele de bovine netăbăcită (cenușărită, decalcificată și mărunțită)  
și se continuă agitarea timp de 360 min, la 90°C. Compoziția rezultată se filtrează odată cu  
21 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%,  
23 cenușa 18%, substanță uscată 80%, iar pH-ul soluției 10% este de 1,8.

## Exemplul 2

25 Pieile bovine prelucrate până la faza de piclare inclusiv, conform procedeeleor  
cunoscute, se supun operației de pretăbăcire într-un butoi tăbăcăresc cu turația de  
27 7-10 rot/min. 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% compoziție tanantă  
29 obținută conform exemplului 1, raportat la greutatea pielii gelatină, când pH-ul flotei de  
pretanare scade până circa 1,8 unități. După 120 min de agitare se controlează pătrunderea  
31 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  
33 conținut de oxid de magneziu), pentru fixarea tanantului în secțiunea dermei. Agitarea la  
butoi se continuă încă 360 min. La finalul operației de pretăbăcire-bazificare pH-ul flotei  
35 atinge valoarea de 3,9 unități.

Semifabricatele de piele astfel pretanate dobândesc o temperatură de contracție de  
37 72°C, suficientă pentru menținerea stabilității dimensionale în cursul operațiilor mecanice  
ulterioare. Fața semifabricatelor este netedă, iar culoarea este deschisă, aproape albă.  
39 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  
41 de substanță 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  
43 conținutul de substanțe volatile este de circa 13%.

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

1. Compoziție pentru pretanarea pieilor, **caracterizată prin aceea că**, se prelucrează simultan două tipuri de deșeuri industriale, respectiv 30-35% deșeuri de piele netăbăcită care a fost 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, cu 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, care are 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.

2. Procedeu pentru pretanarea pieilor utilizând compoziția tanantă preparată conform revendicării 1, pentru obținerea semifabricatelor de piei pretăbăcite fără crom, **caracterizat prin aceea că**, constă în dozarea unei cantități de 5-10% compoziție tanantă dozată sub formă de pulbere 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, sub agitare la butoi tăbăcăresc timp de 60-120 min, apoi se adaugă în flotă 3% agent de ungere a pieilor și 1,5-2,0% agent de bazificare, continuând agitarea încă 4-6 h, rezultând 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.

