



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00791**

(22) Data de depozit: **11/10/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
- DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE  
SUCURSALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI  
PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,  
STR. ION MINULESCU, NR.93, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **ZĂINESCU ALIOȘA GABRIEL,  
STR. SPLAIUL UNIRII NR. 197, ET. 2, AP. 7,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DESELNICU VIORICA,  
STR. DOAMNA CHIAJNA NR.25, AP.2,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CONSTANTINESCU RODICA ROXANA,  
STR. INT. TÂRGU FRUMOS NR. 3-5, BL. 7,  
AP. 143, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **COARA GHEORGHE,  
STR. CAPORAL PETRE MIȘCA NR.4,  
BL.M 16, SC.A, ET.8, AP.35, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR BIOCOMPOZITE  
CU FIBRE DE PIELE TĂBĂCITE, UTILIZATE CA AGREGAT  
BETOANE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor biocompozite pe bază de fibre de piele tăbăcită și ciment, cu aplicații în industria materialelor de construcții, în special pavele pietonale. Procedeu conform invenției constă în aceea că fibrele de piele tăbăcită, măcinate cu adaos de apă, sunt supuse hidrolizei cu o soluție de acid sulfuric concentrat, la o temperatură de 30...50°C, timp de 60...80 min, peste

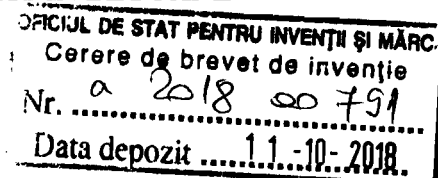
fibrele tăbăcite și tratate se toarnă o soluție de 0,4...0,9% liant polimer organic uzual pentru fibre sintetice, rezultând fibre de piei tăbăcite încapsulate, care se amestecă în proporție de 1...5% cu ciment Portland, rezultând biocompozite care se aditivează cu ingrediente uzuali pentru producerea de pavele.

Revendicări: 1



18

## PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR BIOCOMPOZITE CU FIBRE DE PIELE TABACITE UTILIZATE CA AGREGAT IN BETOANE



### **Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia**

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unor biocompozitii pe baza de fibre de piele tabacita si ciment cu aplicatii in industria constructiilor, in special pavele pietonale.

Originalitatea si contributia inovativa a propunerii, consta in re-evaluarea deșeurilor de piele tabacita din sectorul de pielarie prin transformarea lor in materii prime cu valoare adaugata si utilizare in industria materialelor de constructii, prin dezvoltarea unor noi concepte de productie durabila privind realizarea unor noi materiale bio-compozite.

Razatura de piei bovine tabacite cu saruri bazice de crom se obtine la egalizarea (faltuirea) pieilor bovine, dupa tabacirea in crom si se sorteaza intr-o singura calitate.

Aceste deseuri de piei tabacite contin crom trivalent (care nu este toxic) si de aceea este necesara o trartare chimica si o "incapsulare" a fibrelor de piei intr-o matrice polimerica.

Facand parte din categoria materialelor naturale, considerate deseuri, fibre de piei inserate ca agregate in betoane, joaca un rol fundamental in constructii datorita atat proprietatilor de izolare, cat si rezistentei mecanice de sfasiere la incovoiere

Problema tehnica pe care o rezolva aceasta inventie este realizarea unor compozitii pentru betoane cu proprietati fizico-mecanice adecvate necesare utilizarii la fabricarea de pavele pietonale.

### **Descrierea stadiului actual**

In zilele noastre, industria cimentului este responsabila pentru 5-7% din emisiile globale de CO<sub>2</sub>[Wilford A., Environmental aspects of footwear and leather products manufacture, UNIDO document for the Thirteenth Session of the Leather and leather products Industry Panel, 24 Octobree 1997].

Pentru a le reduce s-au dezvoltat recent solutii tehnologice noi si materiale de constructie noi pentru a proteja resursele naturale. Astfel, conceptul de materiale „verzi“ a implicat atat fibre naturale, cat si o mare cantitate de deseuri. Fibrele naturale sunt utilizate pentru a imbunatati performantele mecanice ale compozitelor pe baza de ciment in locul celor sintetice (de exemplu, PVA sau polipropilena), deoarece asigura o rezistenta mai mare la tractiune, ductilitate si comportare post-fisurare si sunt din ce in ce mai apreciate datorita proprietatilor specifice, pretului scazut, avantajelor pentru sanatate si reciclabilitatii. Deseurile sunt introduse ca pulbere sau umplutura sau ca agregate in amestecul de beton, prezentand avantaje din punct de vedere energetic, economic si de protectie a mediului [US7815841B2 - 2010-10-19 Donald J. Merkley, Caidian Luo "Fiber cement composite materials using sized cellulose fibers"]

### **Descrierea detaliata a inventiei**

Industria de pielarie este responsabila pentru generarea unei mari cantitati de deseuri in timpul procesului de tabacire a pielii pentru a fabrica produse din piele pentru fete de incaltaminte, tapiterie auto si mobilier. Acesta inventie analizeaza preocuparea din ce in ce mai mare legata de problemele de mediu din domeniul pielariei si cautarea unei solutii

tehnologice pentru deseurile din tabacarie.

Aceasta inventie contribuie la gestionarea si reutilizarea deseurilor din fibre de piei tabacite pentru a reduce impactul asupra mediului (deseuri periculoase si reducerea CO<sub>2</sub> in atmosfera). Pentru a realiza acest lucru, au fost studiate comportamentul fizico- mecanic a unor compozite de ciment armat cu fibre de piei tabacite la un continut de 1-5% in greutate (inlocuind ciment cu fibre de piei). Pierderi la sortare: 5-10 %

Deseurile de tip razatura de piele, utilizate in aceasta lucrare, provin din procesul de faltuire a pieilor din tabacaria SC PIELOREX SA Jilava jud. Ilfov.

Procesul de faltuire a pieilor se realizeaza pentru a obtine o grosime uniforma a pielii, iar din cauza greutatii sale specifice scazute, se acumuleaza un volum mare de deseuri in tabacarii.

O tona metrica de piele sarata umeda produce peste 100 kg din aceste deseuri de piei tabacite. Razatura de piele a fost tratata chimic pentru a imobiliza ionul de crom pe matricea de ciment Portland obisnuit (OPC).

Se stie ca cromul in starea de oxidare +6 (hexavelent) este extrem de toxic in comparatie cu cromul in stare de oxidare +3 (trivalent). In documentatia stiintifica de specialitate, s-a concluzionat ca inlocuirea partiala a cimentului cu particule de nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pana la 1-2%) creste rezistenta la compresiune si duce la scaderea procentului de absorbtie a apei in probele de beton.

Fibre de piei ca aditiv in compozite minerale, in ciuda faptului ca, asa cum s-a mentionat deja, utilizarea sa pentru ranforsarea cimentului pentru a produce betoane sau tencuiala implica mai multe avantaje. Aceasta inventie intentioneaza sa contribuie la gestionarea si reutilizarea deseurilor din fibre de piei pentru a reduce impactul asupra mediului; se concentreaza, de asemenea, asupra posibilitatii de a utiliza fibre de piei in productia de beton, in special pentru a fi utilizate la fabricarea pavelor pietonale.

Deseurile de piei sunt maruntite cu ajutorul unei mori cu cutite prevazuta cu o sita metalica cu ochiuri cu diametrul de 6-9 mm, de unde vor rezulta bucati de deseuri cu o suprafata de max. 0,5-0,6 cm<sup>2</sup>, transportate in camera de depozitare, de unde sunt incarcate in saci. Razatura de piei tabacite in crom inainte de macinare, se sorteaza manual, cu un magnet permanent. La o cantitate de 1500 g de fibre de piele (razatura de piele) cu 150-200% apa, au fost supuse unei hidrolize cu o solutie de acid sulfuric concentrat cu 1-2% raportat la greutatea fibrelor de piele la o temperatura 30-50°C timp 60 minute, obtinandu-se fibre FPA. Apoi peste aceste fibre FPA se toarna o solutie de 0,4-0,9 % liant polimer organic utilizat in domeniul foliilor si fibrelor sintetice.

Tabelul 1 Analize fizico chimice a fibrelor de piei tabacite tratate FPA

Nr. Crt.	Caracteristici	UM	Cod proba /Valori determinate FPA	Standardul de metoda
1	Substanta uscata	%	8,53	SR EN ISO 4684 : 2006
2	Cenusa	%	18,29	SR EN ISO 4047 : 2002
3	Azot total	%	12,66	SR ISO 5397 : 1996
4	Substanta dermica	%	71,15	SR ISO 5397 : 1996
5.	Oxid de crom	%	5,16	SR EN ISO 5398/1 :2008
6.	pH	Unit.pH	1,78	STAS 8619/3 :1990
7	Oxid de calciu	%	0,23	

Valorile referitoare la cenusa , azot total si substanta dermica sunt raportate la liber de materii volatile

Pentru realizarea de betoane s-au utilizat biocompozite, constituite din fibre de piei 1-5% si ciment Portland compozit, aditivat, denumit Structo Plus®. Acest ciment este fabrica in Romania pentru constructia de cladiri rezidentiale si comerciale, elemente de interior si exterior (pavele) si contine un component (Duraditiv®) a carui actiune imbunatatesta proprietatile betonului asigurand durabilitatea produsului final.

Incarcarile pentru caracterizarea bicompozitelor si in special determinarea rezistentelor mecanice (la compresiune si la incovoiere) au fost conform standardelor STAS 4606-1980 «Agregate naturale grele pentru betoane si mortare cu lianti minerali. Metode de incercare », respectiv SR EN 196-1:2016 «Metode de incercare a cimenturilor. Determinarea rezistentelor mecanic.

In continuare sunt redate exemple de realizare a inventiei:

### Exemplul 1.

Deseurile de piei sunt maruntite cu ajutorul unei mori cu cutite prevazuta cu o sita metalica cu ochiuri cu diametrul de 6-9 mm, de unde vor rezulta bucati de deseuri cu o suprafata de max. 0,5-0,6 cm<sup>2</sup>, transportate in camera de depozitare, de unde sunt incarcate in saci. Razatura de piei tabacite in crom inainte de macinare, se sorteaza manual, cu un magnet permanent. O cantitate de 1200 g de fibre de piele (razatura de piele) cu 150-200% apa, au fost supuse unei hidrolize cu o solutie de acid sulfuric concentrat cu 1-2% raportat la greutatea fibrelor de piele la o temperatura 30-50<sup>0</sup>C timp 60 minute, obtinandu-se fibre FPA. Apoi peste aceste fibre FPA se toarna o solutie de 0,4-0,9 % liant polimer organic utilizat in domeniul foliilor si fibrelor sintetice.

Acest polimer are in compozitie doar ioni de carbon, hidrogen si oxigen si are rolul de a imbraca (incapsula) fibrele de piei tabacite intr-o "camasa" polimerica.

Biocompozitele pentru utilizare la obtinerea de pavele pietonale au fost obtinute prin amestecarea in proportie de 1-5 % fibre de piele tabacite si tratate (FPA) cu ciment Portland obisnuit - denumit comercial Structo Plus®.

Astfel pentru producerea pavelelor s-a utilizat urmatoarea reteta:

#### I. Strat de uzura

- Nisip de rau spalcat, granulatii 0-3 mm=60kg
- Ciment II / A-LL de referinta 42,5=200kg
- Aditiv superplastifiant 150-200ml solutie de Master Glenium Sky 578 de la BASF
- Aditiv 280 l/mc (metru cub de beton preparat)
- Aditiv pentru scoaterea aerului din betoanee s-a utilizat Master aire 9060 de la firma BASF

- Colorant 4% din cantitatea de ciment 2 kg de colorant la un sac de ciment de 50 kg
- Fibre de piele tratata cu acid si polimer 2 kg

#### II. Strat de rezistenta

- Nisip de rau spalcat, granulatie 0-3 mm=70kg
- Margaritar de rau granulatie 4-8mm=70kg
- Aditiv superplastifiant Master Glenium Sky 578, 150-200ml/sacul de ciment de 42,5kg
- Ciment II / A-LL (rezistent la inghet-dezghet)=50kg
- Culoare 200g

#### Mod de preparare

Se prepara mai intai stratul de uzura (I) respectand proportia in compozitie in functie de marimea betonierei punand in betoniera ce se rotește.

In primul rand se introduce apa in care se pune cantitatea de 1-5% FPA raportat la cantitatea de ciment (reduca cu 1-5% din reteta ). Apoi se lasa sa se roteasca circa 8-10 minute si se introduce nisip, colorant, aditiv si ciment si se lasa sa se roteasca 10-15 minute. Se rastoarna amestecul intr-un vas si se prepara stratul II. Pentru stratul II de rezistenta se pune in betoniera in ordine : margaritar, nisip, colorant, apa cu aditiv si ciment. Se amesteca 5-10 minute si se rastoarna in alt vas. Cantitatea necesara pentru al doilea strat este de circa 6-9 ori mai mare decat cantitatea necesara pentru primul strat, pentru grosimi de pavele 4,5-8 cm. Formele de pavele se ung cu un aditiv (cel mai bine cu un pistol cu aer comprimat) care

scoate decoflorul sub forma de ceata si se stivuiesc cu fata in jos. Se aseaza forma de pavele pe masa de vibrat si se pune stratul de uzura apoi stratul II si se continua vibrarea. Stratul II se face mai moale astfel ca acesta sa vibreze 10-18 secunde pana la "fierbere" adica sa se elimine aerul din beton. Se pun formele pe euro-paleti si se acopera cu folie de plastic si se transporta la locul de uscare. Pavelele se decofreaza dupa 24h sau la 48h.

Tabelul 2 Caracteristicile fizico-mecanice ale pavelor pietonale cu fibre de piei

Caracteristicii	Standardul de incercare	Prevederi din standard	Rezultate obtinute
Dimensiuni	SR EN 1338:2004	Abateri admise $\pm 2,5\text{mm}$	Corespunde
Aspect vizual	SR EN 1338:2004	Fara crapaturi fara fisuri	Corespunde
Grosimea stratului de suprafata	SR EN 1338:2004	Fara suprafata texturata	Corespunde
Rezistenta la intindere	SR EN 1338:2004	Min 3,6 MPa	4,1-47 MPa
Sarcina de incarcare	SR EN 1338:2004	Min 250 N/mm	286-20,2 N/mm
Absorbția de apa	SR EN 1338:2004	$\leq 6\%$	5,7-5,9%

Pavelele obtinute contin o cantitate de 1-5% fibre de piele si caracteristicile fizico-mecanice corespund standardelor in vigoare (Tabel 2)

## REVENDICARI

1.Procedeul de obtinere a unor biocompozite pe baza de fibre de piele tabacita (razatura de piei), **caracterizat prin aceea ca**, la o cantitate de 1500 g de fibre de piele (razatura de piele) macinate, se adauga apa 150-200% si sunt supuse unei hidrolize cu o solutie de acid sulfuric concentrat cu 1-2% raportat la greutatea fibrelor de piei la o temperature de 30-50<sup>0</sup>C timp de 60-80 minute, obtinandu-se fibre FPA, apoi peste aceste fibre se toarna o solutie de 0,4-0,9 % liant polimer organic utilizat in domeniul foliilor si fibrelor sintetice, polimer care are in compositie doar ioni de carbon, hidrogen si oxigen si are rolul de a imbraca (incapsula) fibrele de piei tabacite intr-o "camasa" polimerica, apoi fibrele tratate se amesteca cu ciment Portland obisnuit - denumit comercial Structo Plus®, utilizat in obtinerea pavelelor pietonale, cu introducere de biocompozite pe baza de ciment Portland si fibre de piei tabacite, in proportie de 1-5%, cu conditia ca fibrele de piele tabacita sa fie introduce in prima faza a procesului tehnologic (imersate in apa in betoniera).