



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00985

(22) Data de depozit: 28/11/2018

(41) Data publicării cererii:  
29/05/2020 BOPI nr. 5/2020

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

(72) Inventatori:  
• CONSTANTINESCU RODICA ROXANA,  
STR. INT. TÂRGU FRUMOS NR. 3-5, BL. 7,  
AP. 143, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• ZĂINESCU GABRIEL, SPLAIUL UNIRII  
NR. 197, ET. 2, AP. 7, SECTOR 3,  
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;  
• CRUDU MARIAN,  
PRELUNGIREA GHENCEA NR.36, BL.D 4,  
SC.A, ET.1, AP.3, SECTOR 6, BUCUREȘTI,  
B, RO

(54) **BIO-AGENT DE RETANARE UTILIZAT ÎN PROCESAREA  
PIEILOR ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui bio-agent de retanare utilizat în procesarea pieilor. Procedeu, conform invenției, constă în hidroliza deșeurilor de tip carne de var cu produs enzimatic uzual la temperatura de 36...40°C, se adaugă acid sulfuric în mod continuu, se ridică temperatura la 90...100°C, timp de 60...90 min, rezultând o matrice colagenică în care se introduce o soluție de polimer dicarboxilic, de tip N, N' metilen-bis-acrilamidă, după care se corectează pH la

5...5,5 cu trietanolamină, la temperatura de 60°, timp de 60 min, compoziția se concentrează până la o concentrație de 20...25%, rezultând un o soluție de bio-agent de retanare/umplere având un conținut de 85...90% substanțe proteice, 10...15% cenușă, respectiv substanță uscată și o valoare pH de 5...5,5.

Revendicări: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. *a 2018 00 985*  
Data depozit ...*28.11.2018*...

*18*

## BIO-AGENT DE RETANARE UTILIZAT IN PROCESAREA PIEILOR SI PROCEDEU DE OBTINERE

### DESCRIERE

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

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui bio-agent de retanare/umplere prin conversia deseurilor de piei netabacite, destinat finisarii umede a pieilor.

Originalitatea si contributia inovativa a propunerii, consta in re-evaluarea deseurilor de piele (serutura) din sectorul de pielarie prin transformarea lor in materii prime cu valoare adaugata si utilizare in industria de procesare a pieilor din tabacarii, prin dezvoltarea unor noi concepte de productie durabila privind realizarea unor noi produse .

Serutura, denumita si carnea de var rezultată de la operația de descarnare a pieilor reprezintă cantitatea cea mai mare a materialelor re folosibile din piele, cca 25%. Datorită compoziției chimice, carnea de var constituie o sursă de poluare pentru tăbăcărie (mirosuri puternice din cauza degradării proteinei), la care se adaugă si problemele ridicate de volumul mare necesar pentru transportul si costuri mari pentru ecologizarea ei.

Retanarea pieilor reprezintă o operație cheie in finisarea umeda a pieilor tăbăcite, jucând un rol foarte important in diversificarea sortimentala dar care totodată prin utilizarea unor substanțe chimice complexe pot induce efecte ecotoxice importante mai ales la nivelul efluenților lichizi (flotelor reziduale).

#### **Descrierea stadiului actual**

In ultimii ani pe plan mondial s-au dezvoltat tehnologiile de prelucrare a serurii pentru obținerea de agenti de retanare/umplere si agenti de ungere a pieilor. Cercetatorii romani au studiat problema valorificării deseurilor de piei si mai putin tratarea deseurilor de piei de la seruirea pieilor de bovine.

Din serutura prelucrată după procedeul Fa.SRCCO Tork-Suedia cu instalatia Flottweg, se obține un produs cu următoarele caracteristici: 11% umiditate, 16% grăsime si 48% proteine.

Tabacaria HOLMES HALLS TANNERS LTD din Marea Britanie prelucrează zilnic o cantitate in jur de 30 tone serutura. Metoda de valorificare aplicata are drept obiectiv extragerea grasimii in mediul apos, iar reziduul proteic ramas este valorificat ca matrice colagenica pentru obtinerea de produse multifunctionale cu aplicatii in prelucrarea pielor animale. Pentru obtinerea agentului de retanare/umplere a pieilor se procedeaza la introducerea, in matricea colagenica a unor agenti complexati (acizi dicarboxilici, oxizi metalici pe baza de titan sau tripolifosfat de sodiu). Acest agent de umplere fata de alte produse similare are avantajul ca elimina unele operatii tehnologice suplimentare in procesul de retanare este un biopolimer natural pe baza de colagen, ecologic (nu conține formaldehidă, fenoli sau crom), fiind bun pentru fabricarea unei game largi de de piei ( **Brevete RO 126300/2009 si A00823/2016** Compozitie si procedeu pentru retanarea pieilor cu derivati proteici si oxizi metalici din deseuri ).

**Problema tehnica** pe care o rezolva inventia constă în soluționarea legata de reducerea impactului eco-toxic al tehnologiilor industriale, prin valorificarea deșeurilor dificil reciclabile în produse destinate finisarii umede a pieilor conform procedurii propus, cu efecte tehnologice benefice asupra calității pieilor finite.

**Solutia inventiva** constă în elaborarea unei compoziții de umplere-retanare in vederea obtinerii unor semifabricate de piei cu continut redus sau lipsite de compusi recunoscuti pentru impactul lor eco-toxic.

Compozitia conform inventiei se prepara pornind de la deseurile de piei (seruitura) ce sunt spalate cu apă curentă, maruntite cu o mașină de tocat (cuțite duble), apoi transportate intr-un vas de reactie cu manta pentru reglarea temperaturii si sistem de agitare. O cantitate de 1000 g de carne de var (seruitura) maruntite, au fost supuse unei hidrolize: se incalzeste la 36-40° C si se introduce 0,05-0,1% produs comercial enzimatic timp de 1,8-3,5 h, se adauga 1-1,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> continuu timp de 1,5-3 h si apoi se ridica temperatura la 90-100°C timp de 1,0-1,5 h. In continuare pentru obtinerea agentului de retanare/umplere a pieilor se procedeaza la introducerea in matricea colagenica o solutie de 0,1-0,5 % polimer dicarboxilic N N' Methylenebis (acrylamide), si se corecteaza valoarea pH-ul la valoarea 5-5,5 cu un agent de bazificare organic slab de tipul trietanolamina și se continuă agitarea timp de 60 minute, la 90°C.

Avantajele utilizarii compozitiei descrise în prezentul brevet constau în faptul că:

- pentru obținerea compoziției de retanare a pieilor se valorifică deșeuri rezultate in industria de pielarie;
- compoziția se obține printr-un procedeu relativ simplu și puțin costisitor;
- se obțin bio-produse cu plusvaloare ridicată;
- utilizarea compoziției de retanare nu impune modificarea tehnologiilor curente de prelucrare a pieilor;
- compozitia are o eco-toxicitate redusa si contribuie la mentinerea sanatatii oamenilor si mediului inconjurator;
- conduce la diminuarea cheltuielilor din tăbăcării cu depozitarea și/sau transportul deșeurilor solide.

### **Descrierea detaliata a inventiei**

In perioada actuala industria de pielărie, este nevoită să facă față unor costuri foarte ridicate pentru tratarea și eliminarea deșeurilor. Ca urmare, se recomandă supunerea deșeurilor proteice organice din tăbăcării la tratamente biochimice în vederea reciclării lor în industrie.

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.

Inventia contribuie la gestionarea si reutilizarea deseurilor (seruitura) pentru a reduce impactul asupra mediului. Pentru a realiza acest lucru, aceasta inventie se bazează în primul rând pe faptul că tehnologiile promovate au drept punct de plecare obținerea unor noi produse complexe prin prelucrarea deșeurilor organice si utilizate in tabacarii.

Deseurile de tip carne de var (seruitura), utilizate, provin din procesul de descarnare a pieilor din tabacaria SC PIELOREX SA Jilava jud. Ilfov, si reprezinta cantitatea cea mai mare a materialelor refolosibile din piele cca. 25%.

Procesul de descarnare 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.

Aceasta inventie incearca sa rezolve problema deseurilor de piei si in special cele provenite de la seruirea pielor de bovine, atat din punct de vedere al mediului dar si economic (transport la ecologizare si amenzi).

Noutatea acestei inventii consta in faptul ca pentru degradarea deseurilor de piei provenite de la seruirea (descarnarea) pieilor din tabacarii se va aplica o biotehnologie inovativa printr-o hidroliza biochimica cu obtinere a unui bio-agent de retanare/umplere, utilizat in procesarea pieilor.

Caracteristicile chimice ale deseurilor de piele (seruitura) utilizate in experimentări sunt prezentate in tabelul nr. 1.

Tabelul 1 Analize fizico chimice ale deseurilor de piele (seruitura)

Nr.crt.	Caracteristica	UM	Valori obtinute	Standard
1.	Substanța uscata	%	20-25	SRENISO 4684-2006
2.	Cenusa	%	15-18	SRENISO 4047-2002
3.	Azot total	%	14.64	SRISO 5397-96
4.	Substanța proteica	%	82-85	SRISO 5397-96
5.	pH solutie	%	12	STAS 8619/3-1990

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

Procedeul propus pentru valorificarea deseurilor de piei (seruitura) in subproduse cu valoare adaugata mare este urmatorul: seruitura se va spala intr-un butoi tabacaresc ,apoi se va toca, cantari si se va introduce intr-o autoclava pentru operatia de hidroliza biochimica transformandu-se ulterior in bio-agent de retanare.

In continuare se prezintă două exemple privind obținerea și aplicarea compoziției de retanare, conform prezentei invenții:

### Exemplu

Deseurile de tip carne de var (seruitura) rezultate in urma procesului de descarnare a pieilor sunt caracterizate fizico-chimic, apoi sunt spalate cu apă curentă la temperatura de 20-25°C într-un butoi tabacaresc, maruntite cu o mașină de tocat (cuțite duble), apoi cantarite pentru a stabili masa neta luata in lucru ca referinta pentru dozarea celorlalte materiale si se va introduce intr-o autoclava pentru operatia de hidroliza. O cantitate de 1000 g de carne de var (seruitura) maruntite, au fost supuse unei hidrolize: se incalzeste la 36-40<sup>0</sup> C si se introduce 0,05-0,1% produs comercial enzimatic timp de 1,8-3,5 h, se adauga 1-1,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> continuu timp de 1,5-3 h si apoi se ridica temperatura la 90-100°C timp de 1,0-1,5 h. In continuare pentru obtinerea agentului de retanare/umplere a pieilor se procedeaza la introducerea in matricea colagenica o solutie de 0,1-0,5 % polimer dicarboxilic N N' Methylenebis (acrylamide), utilizat in domeniul foliilor si fibrelor sintetice, si se corecteaza valoarea pH-ul la valoarea 5-5,5 cu un agent de bazificare organic slab de tipul trietanolamina și se continuă agitarea timp de 60 minute, la 90°C. Compoziția rezultată se concentreaza prin fierbere la presiune normala sau sub vid

pana cand concentratia sa depaseste 20-25%. se filtrează odată cu scoaterea sa din vasul de reacție, ce are un conținut de substanțe proteice de circa 85-90%, cenușa 10-15%, substanță uscată 20-25%, iar pH-ul soluției 5-5,5.

Tabelul 2 Caracteristicile fizico-chimice a agentului de retanare/umplere obținut

Nr.crt.	Caracteristica	UM	Valori obtinute	Standard
1.	Substanța uscata	%	20-25	SRENISO 4684-2006
2.	Cenusa	%	10-15	SRENISO 4047-2002
3.	Azot total	%	15.7	SRISO 5397-96
4.	Substanța proteica	%	85-90	SRISO 5397-96
5.	pH solutie	%	5-5.5	STAS 8619/3-1990

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

Pielele bovine tăbăcite cu crom, prelucrate pana la faza de neutralizare, ungere conform procedeelelor cunoscute se supun operației de retanare, umplere intr-un butoi tăbăcăresc cu turația de 10-15 rotații/minut. Parametrii flotei de retanare, umplere sunt:

100% raport de flota, temperatura 30-35 °C, valoare pH 5-5,5. In aceasta flota se dozează 3-5% compoziție de retanare raportata la greutatea pieilor egalizate. După 40 minute se controlează aspectul pieilor (pătrundere, creștere in volum, plinătate) si a flotei (grad de epuizare, valoare pH, temperatura) adăugându-se apoi sub agitare 0,5% acid formic (diluat 1;10 cu apa) in doua porții timp de 15-20 minute pentru fixarea agentului de retanare in țesutul fibrilar al pieilor. Valoarea pH-ului final al flotei de retanare este de 3,7-4,0.

Semifabricatele de piei astfel retanate după uscare si prelucrare mecanica semifabricatele de piei bovine crust au caracteristici estetice fizico-mecanice la nivelul de performanta impus pe plan international pentru sortimente superioare de piei, iar continutul de fenoli in flota reziduala este sub 1,0 mg/l.

## REVENDICARE

1. Procedeu de obtinere a unui bio-agent de retanare/umplere utilizat in procesarea pieilor, **caracterizat prin aceea ca**, o cantitate de 1000 g de carne de var (seruitura) maruntite, au fost supuse unei hidrolize: se incalzeste la 36-40<sup>0</sup> C si se introduce 0,05-0,1% produs comercial enzimatic timp de 1,8-3,5 h, se adauga 1-1,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> continuu timp de 1,5-3 h si apoi se ridica temperatura la 90-100°C timp de 1,0-1,5 h, in continuare pentru obtinerea agentului de retanare/umplere a pieilor se procedeaza la introducerea in matricea colagenica o solutie de 0,1-0,5 % polimer dicarboxilic N N' Methylenebis (acrylamide), utilizat in domeniul foliilor si fibrelor sintetice, si se corecteaza valoarea pH-ul la valoarea 5-5,5 cu un agent de bazificare organic slab de tipul trietanolamina și se continuă agitarea timp de 60 minute, la 90°C, compoziția rezultată se concentreaza prin fierbere la presiune normala sau sub vid pana cand concentratia sa depaseste 20-25% apoi se filtrează odată cu scoaterea sa din vasul de reacție, si are un conținut de substanțe proteice de circa 85-90%, cenușa 10-15%, substanță uscată 20-25%, iar pH-ul soluției 5-5,5.