



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00944**

(22) Data de depozit: **23/11/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/07/2023** BOPI nr. **7/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. **6/2020**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR.ION MINULESCU NR.93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, 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;**
• **STĂNCULESCU IOANA RODICA,
ALEEA DOLINA, NR.8, BL.137, SC.2, ET.1,
AP.25, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CUTRUBINIS MIHALIS,
BLD.FERDINAND 1, NR.101, BL.P31, SC.1,
ET.9, AP.39, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **TRANDAFIR LAURA,
ALEEA LUNCA CERNEI, NR.2, BL.D48,
SC.E, ET.3, AP.70, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ALEXANDRU MIOARA,
ȘOS. ALEXANDRIA, NR.112, BL.M1, SC.1,
ET.7, AP.46, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **STANCA MARIA, STR. SERG. MAJ. CARA
ANGHEL, NR.9, BL.C56, SC.2, ET.7, AP.99,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**DE 1941362 (A1); C. SENDREA, E. BADEA,
I. STĂNCULESCU, L. MIU, H. IOVU,
"STUDIUL EFECTULUI DOZEI DE RADIATII
GAMMA ASUPRA COLAGENULUI DIN
PIELEA TĂBĂCITĂ VEGETAL UTILIZĂND
SPECTROSCOPIA RMN", LEATHER AND
FOOTWEAR JOURNAL, 2015**

(54) **PROCEDEU DE TRATARE ȘI PIEI CONSERVATE PRIN
IRADIERE GAMA**



RO 134200 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de tratare a pieilor crude, tăbăcite cu crom și crust
prin iradiere gama și pieile astfel obținute.

3 Sunt cunoscute tratamentele cu radiație gama în special pentru sterilizarea dispo-
zitivelor medicale, care se practică și în prezent, printre acestea se numără și produsele pe
5 bază de colagen. Aplicarea radiației gama la tratarea pieilor naturale este mai puțin cunos-
cută, probabil datorită dificultăților de a accesa aceste instalații pentru cercetare.

7 Documentele de brevet **US 4865602** și **US 5123925 A** prezintă o metodă de sterili-
zare și reticulare a amestecului colagen/minerale pentru reconstituire osoasă, în care doze
9 de 0,5...4 Mrad (5...40 kGy) conduc la modificări, în sensul în care în stare uscată, ponderea
zonelor neelicoidale (dezorganizate) ale colagenului cresc, rezistența la compresie crește,
11 cu creșterea dozei de radiație până la 2 Mrad (20 kGy); doza de 3 Mrad (30 kGy) conduce
la o scădere a compresibilității (ceea ce indică o dezorganizare a moleculei de colagen).
13 Influența dozelor de sterilizare cu radiație gama asupra dispozitivelor pe bază de colagen
pentru reconstituire osoasă, a fost evaluată comparativ cu alte tipuri de sterilizare (cu etilen
15 oxid, cu fascicol de electroni, plasmă, acid peracetic, alcool etilic) și s-a concluzionat că
radiația gama este eficientă și nu induce citotoxicitate; fiecare din tehnicile de sterilizare [1]
17 prezintă avantaje și dezavantaje, iar tehnica de sterilizare trebuie aleasă în funcție de
scopurile urmărite.

19 Studiul recent privind sterilizarea alogrefelor de piele umană condiționate în glicerol,
cu doze de 25 kGy [2], indică capacitatea nealterată de reintegrare a acestora în țesuturile
21 gază și de vindecare, fără a fi alterate de tratamentul cu radiație gama.

23 Studiul dozelor de iradiere a pielii de iepure tăbăcită cu tananți vegetali [3] identifică
modificări în legăturile colagenului cu tananții vegetali, la doze cuprinse între 10-30,3 kGy;
dozele mari inducând detanări.

25 Este cunoscut faptul că sterilizarea antibacteriană se realizează cu doze de 25 kGy,
tratamentele fungicide cu doze de 2-10 kGy și dezinfecția cu doze de 0,2 kGy [4], în special
27 pentru obiectele de patrimoniu din lemn, hârtie, textile etc. Astfel, decontaminarea a trei
perechi de mănuși din piele care au aparținut lui Nikola Tesla și care au fost serios afectate
29 de funghi (*Aspergillus halophilicus*) s-a realizat cu doze de 5 kGy [5].

31 Alte studii [6] privind apariția unor radicali liberi în gelul de colagen, comparativ cu
colagenul tratat cu formaldehida sau săruri de aluminiu când este radiat cu doze de
33 1-15 kGy, identifică efectul de ecranare al formaldehidei (care blochează grupele aminice)
și apariția unor centre paramagnetice numeroase în cazul colagenului tanat cu săruri de
aluminiu (care interacționează cu grupele carboxilice).

35 Un alt studiu [7] efectuat pe blănuri de iepure tăbăcite cu săruri de aluminiu și
combinații ale sărurilor de aluminiu cu săruri de crom și unse, identifică în cazul tuturor doze-
37 lor studiate (5-115 kGy) o detanare a colagenului tăbăcit prin legături ionice și coordinative
slabe, cu efect de ionizare a grupelor carboxilice și aminice ale colagenului și cu creșterea
39 capacității de reținere a apei. Blănurile tăbăcite cu săruri de crom sunt însă stabile chiar și
la doze mari de radiație gama, datorită legăturilor covalente dintre colagen și aceste săruri.
41 Tratamentul cu radiație gama conduce la formarea de noi legături între agenții de ungere și
colagen, fără însă a mări temperatura de contracție. Cercetătorii ruși au studiat influența
43 dozelor de 10-100 kGy de radiație gama asupra proprietăților pieilor atunci când sunt
sterilizate în stare conservată prin sărare și uscate până la 8% umiditate [8]. Dozele de
45 5-6,2 kGy asigură o sterilizare incompletă pieilor crude și uscate la 10-20% umiditate.
Concluziile studiului sunt ca sterilizarea pieilor crude cu doze de 20-30 kGy necesită studii
47 suplimentare pentru aplicarea industrială.

RO 134200 B1

Necesitatea sterilizării carcaselor de animale încă din abator este importantă pentru igiena alimentelor și tehnicile de tratare cu apă, abur, acid acetic sau lactic reduc încărcătura biologică de maximum două ori, conform unui studiu din 2011 [9].	1 3
Conform unui alt studiu, eficiența tratamentelor cu radiație gama pentru carcase se consideră că depinde de tipul de animal, încărcătura microbiană, de prezența oxigenului și de conținutul de apă [10].	5
Invenția se adresează industriei de pielărie și se referă la un procedeu prin care se tratează pieile naturale în diverse stadii: piele crudă, tăbăcită sau crust, cu radiație gama, în vederea eliminării clorurii de sodiu care este corozivă și greu de îndepărtat din efluenți, substanțelor organice biocide, volatile, cu impact toxic major pentru mediu, lucrători și consumatori. Invenția este de interes și pentru procesatorii de carne, respectiv abatoarele, care prin aplicarea ei pot asigura un grad mai mare de securitate a produselor alimentare și mediului de lucru.	7 9 11 13
Obiectivul prezentei invenții este realizarea unui procedeu nou, ecologic, de conservare a pieilor crude, pieilor wet-blue (tăbăcite cu săruri bazice de crom, în stare umedă) și pieilor în stare crust (tăbăcite și retanate).	15
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este un procedeu de tratare a pieilor crude de animale, fără utilizarea de clorură de sodiu, rezultând un produs finit de o calitate superioară.	17 19
Procedeul de tratare a pieilor crude, tăbăcite cu crom și crust prin iradiere gama înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că pieile sunt ambalate etanș în pungi de polietilenă sau polipropilenă și iradiate cu radiație gama de 25 kGy în radiatorul de tip SVST Co-60/B, cu surse de Co-60 de 100000 Ci, timp de 12 h, la 18°C, în vederea sterilizării, ca alternativă ecologică la conservarea prin sărare.	21 23
Eficiența metodei a fost evaluată prin testarea sterilității pieilor, după iradiere și după 28 de zile de depozitare în comparație cu pieile neiradiate, crude și conservate prin sarare, pieile wet-blue tratate cu fungicide și pieile crust netratate cu biocizi. Stabilirea dozei optime de iradiere gama s-a făcut prin experimentarea a 3 doze de iradiere și evaluarea sterilizării pieilor crude imediat după tratament și după 28 de zile după tratament. În plus s-au efectuat analize pe zone topografice (zona de analiză, zona de poale și zona de gât) privind modificarea temperaturii de contracție și a azotului solubil, analize care furnizează informații privind modificări majore în structura și proprietățile colagenului.	25 27 29 31
Procedeul conform invenției, spre deosebire de alte procedee cu iradiere gama, a fost aplicat pe pieile crude, neconservate, la umiditatea de 80...65%, pe pieile wet-blue la umiditate de 50...55% și pe piei crust cu umiditate de 14...16% și a stabilit doza optimă de iradiere gama, cu efecte minime asupra structurii pieilor.	33 35
Procedeul de sterilizare a pieilor crude prin iradiere gama, conform invenției înlătură dezavantajele pe care le prezintă conservarea prin sărare deoarece:	37
- clorura de sodiu este corozivă, poluează apele reziduale, iar clorura de sodiu este dificil de îndepărtat;	39
- pieile conservate necorespunzător se degradează mai repede și valoarea produsului finit scade;	41
- metoda de conservare a pieilor prin iradiere gama, prin modul de ambalare a carcaselor, asigură protecția cărnii de infestarea cu agenți patogeni în abatoare, asigură un mediu curat depozitelor de piei crude;	43 45
- conservarea pieilor se poate realiza la un nivel mult mai ridicat, comparativ cu cea tradițională, cu sare, ceea ce asigură obținerea unui produs finit de calitate mai bună;	47

RO 134200 B1

1 - conservarea cu radiație gama permite eliminarea utilizării biocizilor (clorura de
didecildimetilamoniu, cel mai frecvent utilizat bactericid, dar și alți biocizi cu spectul larg:
3 dimetilditiocarbamat de sodiu, N-hidroximetil-N-metilditiocarbamat, tetrahidro-3,5-dimetil-2H-
1,3,5-tiadiazina-2-tiona, 2-tiocianometiltiobenzotiazol sau TCMTB) în etapele de înmuiere
5 a pielii, deoarece încărcătura microbiologică este redusă substanțial prin tratament cu
radiație gama;

7 - se poate aplica și pentru pieile ovine piclate care se transportă în stare piclată și
necesită adaos de fungicide;

9 - se poate reduce timpul de piclare a pieilor, deoarece iradierea gama conduce la o
reducere a temperaturii de contracție a colagenului, ceea ce realizează și prin piclare.

11 Procedul de conservare a pieilor wet-blue (tăbăcite cu săruri bazice de crom, în
stare umedă) prin iradiere gama prezintă următoarele avantaje:

13 - permite înlăturarea biocizilor utilizați în prezent la conservarea pieilor wet-blue,
substanțe organice, volatile (care au la bază substanțe active de tipul o-feniifenol-OPP,
15 p-cloro-m-crezol-CMK, n-octil-izo-tiozalinon-OIT și 2-tiocianometiltiobenzotiazol- TCMTB),
cu efecte toxice pentru lucrători și pentru mediu;

17 - permite realizarea unui grad de conservare mai avansat, comparativ cu pieile tratate
cu fungicizi;

19 - se poate aplica și pentru pieile wet-white (tăbăcite fără crom, cu agenți auxiliari
organici de tip aldehide, sintani), care sunt mult mai susceptibile atacului la fungi.

21 Procedul de conservare al pieilor crust cu radiație gama prezintă avantaje privind:

- posibilitatea eliminării sau reducerii produselor chimice fungicide;

23 - posibilitatea eliminării sau reducerii produselor chimice fungicide utilizate pentru
conservarea pieilor crust wet-white, mult mai vulnerabile atacului fungic față de pieile crust
25 tăbăcite cu săruri de crom;

- reducerea poluării mediului, protecția lucrătorilor prin reducerea sau eliminarea
27 fungicidelor.

În vederea elaborării procedului nou de conservare a pieilor crude prin iradiere
29 gama, s-a utilizat o piele bovină tip 35 kg crudă (fig. 1), achiziționată de la un abator, care
a fost împărțită în 2 părți simetrice față de coloana vertebrală. S-au prelevat probe de piele
31 din 3 zone topografice simetrice: zona de analiză, zona de gât și zona de poale pentru
analiza temperaturii de contracție și a azotului solubil, pentru pielea neiradiată și după
33 iradiere cu 3 doze de radiație gama: 25 kGy, 35 kGy și 50 kGy. Probele de piei au fost
introduse în pungi de PP și au fost sigilate etanș, la temperatura (fig. 2). Iradierea s-a făcut
35 la o instalație de laborator, apoi s-a repetat pentru doza optimă selectată, la instalația
industrială de tip SVST Co-60/B, cu surse de Co-60 de 100000 Ci (fig. 3). Dozele de iradiere
37 au fost alese având în vedere încărcarea microbiologică mare a pieilor netratate, în diverse
stadii de prelucrare (tabelul 1), cuprinsă între 10^4 și 10^7 UFC/g. O altă serie de probe au fost
39 prelevate pentru a fi păstrate timp de 28 de zile după iradiere, în vederea verificării dura-
bilității conservării prin iradiere gama. O altă porțiune din aceeași piele a fost conservată prin
41 sărare, conform metodelor practicate în prezent, în vederea comparării încărcării micro-
biologice cu cea a pielii tratate cu radiație gama. S-a analizat și încărcarea microbiologică
43 a pieilor wet-blue tratate cu fungicizi pentru a putea compara cu tratamentul cu radiație
gama, propus de invenție. Metoda utilizată pentru determinarea încărcării microbiologice a
45 pieilor tratate cu fungicizi a fost metoda filtrării, în timp ce pentru analiza încărcării micro-
biologice a pieilor netratate s-a utilizat metoda turnării în placă. Analiza sterilității probelor
47 iradiate s-a făcut prin metoda însămânțării directe (încorporării în mediul de cultură).

RO 134200 B1

Rezultatele evaluării microbiologice privind sterilizarea pieilor indică un grad avansat de 1
 tratare și practic lipsa încărcării microbiologice, atât după iradiere, cât și după 28 de zile de 3
 la iradiere. Starea de sterilizare este o formă de eliminare a încărcăturii microbiologice la un 3
 nivel mult mai avansat decât ceea ce se practică în prezent; conservarea prin sărare asigură 5
 o reducere a încărcării microbiologice de 24,7 ori față de încărcarea microbiologică a pielii 5
 crude, în timp ce tratamentul cu radiație gama asigură o reducere de 52×10^6 ori față de 7
 starea crudă a pielii și de $2,1 \times 10^6$ ori față de starea de conservare prin sarare (tabelul 2). 7
 În urma experimentărilor și analizelor fizico-chimice se poate concluziona că iradierea cu 9
 25 kGy asigură gradul de conservare optim pentru pieile crude, în stare wet-blue sau în stare 9
 crust. Proprietățile fizico-chimice indică modificări ale temperaturii de contracție de $1,5^\circ\text{C}$ față 11
 de conservarea prin sărare, de $4,5^\circ\text{C}$ pentru pieile wet-blue, fără a scădea sub valoarea de 11
 100°C și de $2,5^\circ\text{C}$ pentru pieile crust (tabelul 3). Azotul solubil crește cu $3,5 \text{ mg/l}$ la pieile 13
 crude iradiate, față de cele neiradiate. Modificările fizico-chimice înregistrate în cazul iradierii 13
 pielii cu 25 kGy se pot considera nesemnificative, comparativ cu tratamentele clasice. 15

*Încărcarea microbiologică a pieilor crude, pieilor crude sărate, wet blue conservate,
 wet blue și crust neconservate, UFC/g (analize din zona de analiza)* 17

Tabelul 1

Cod proba	Piele cruda	Piele cruda sărata	Piele wet-blue, netratata	Piele wet-blue, tratata		Piele crust netratata
				bacterii	fungi	
1	$9,3 \times 10^7$	$2,3 \times 10^6$	$3,7 \times 10^4$	12	< 2	$4,3 \times 10^4$
2	$9,1 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$	$5,1 \times 10^4$	6	< 2	
3	10^7	$2,1 \times 10^6$				
4	$1,4 \times 10^7$	$1,5 \times 10^6$				

Încărcarea microbiologică a pieilor tratate cu radiație gama la doza de 25 kGy

Tabelul 2

Cod proba	Piele cruda iradiata	Piele cruda iradiata după 28 zile	Piele wet-blue, iradiata	Piele wet-blue, iradiata, după 28 zile	Piele crust iradiata	Piele crust iradiata după 28 zile
1	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril
2	Steril	Steril	Steril	Steril		
3	Steril	Steril				
4	Steril	Steril				

Evaluarea caracteristicilor fizico-chimice a pieilor conservate prin iradiere

Tabelul 3

Nr. crt.	Proba	Temperatura de contracție ($^\circ\text{C}$)	Azot total solubil mg/L
1	Piei crude	65	85
2	Piei crude sărate	62,5	88,5
3	Piei crude iradiate	61	-
4	Piei wet blue	105	-
5	Piei wet blue iradiate	100,5	-
6	Piei crust	104,5	-
7	Piei crust iradiate	102	-

RO 134200 B1

1 În continuare se prezintă 2 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

3 Pielea de bovină crudă se ambalează într-o pungă de plastic, care se sigilează etanș
cu mașina de lipit pungi tip Laica Fresco Piu, și apoi se așează într-un container (tote-box),
5 în instalația SVST Co-60/B de iradiere gama, cu sursa de Co-60 de 100000 Ci. Containerul
cu probă se deplasează pneumatic, într-un număr de 5052 de pași, în jurul sursei de iradiere
7 gama, timp de 12 h la 18°C. După parcurgerea tuturor pozițiilor din jurul sursei, proba este
iradiată cu doza prestabilită de tratare, de 25 kGy, după care proba este evacuată pneumatic
9 din instalație, iar sursa de iradiere este coborâtă în fundul unei piscine de stocare. Pielea
astfel tratată prezintă o încărcare microbiologică de $2,1 \times 10^6$ mai mică față de starea de
11 conservare prin sărare și de 52×10^6 ori mai mică față de starea crudă a pielii. Această stare
de conservare se menține și în cazul pielii păstrate timp de 28 de zile în stare iradiată și
13 sigilată în punga de plastic. Modificările privind temperatura de contracție și azotul solubil
sunt minime, comparativ cu modificările înregistrate în cazul conservării cu doze de 35 kGy
15 și 50 kGy.

Exemplul 2

17 Pielea bovină în stare wet-blue neșpăluită sau șpăluită, sau crust este ambalată în
pungi de PE sau PP, pungile sunt sigilate ermetic prin sudare la cald, cu o instalație
19 comercială de sigilat pungi. Pieile ambalate se încarcă în containerul (tote-box) din instalația
SVST Co-60/B de iradiere gama cu sursă de Co-60 de 100000 Ci și se tratează cu radiație
21 gama de 25 kGy, timp de 12 h la 18°C, în mod similar cu procedeul descris la exemplul 1.
Probele tratate prin iradiere gama sunt sterile imediat după tratare și după 28 de zile de
23 păstrare. Modificările privind temperatura de contracție înainte și după iradiere sunt minime,
comparativ cu piele tratate clasic.

25

Bibliografie

27

1. Luis M. Delgado, Abhay Pandit & Dimitrios I Zeugolis, *Influence of sterilisation
29 methods on collagenbased devices stability and properties*, Expert Review of Medical
Devices, 11:3, 305-314, DOI: 10.1586/17434440.2014.900436, 2014.

31 2. Linda Guerrero, Bernardo Camacho, *Comparison of different skin preservation
methodswith gamma irradiation*, Burns (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.burns.2017.01.003>.

33 3. K. Raina, B. K. Wali and A. M. Wani, Radiat. Phys. Chem. Vol. 36, No. 3, pp. 313-
315, 1990.

35 4. Branka Katusin-Razema, Dusan Razema, Mario Braun, *Irradiation treatment for
the protection and conservation of cultural heritage artefacts in Croatia*, Radiation Physics
37 and Chemistry, 78, (2009), 729-731.

5. Ivica Vujcid, S. Masic, M. Medic, S. Putic, M. D. Dramicanin, *Gamma irradiation
39 leather gloves in terms of cultural heritage preservation*, XXV International Conference
"Ecological Truth" ECO-IST17, 12-15 June 2017, Hotel "BREZA", Vrnjacka Banja, SERBIA,
41 531-535.

6. O. G. Duliua, M. Epurasa, V. Trandafir, *EPR investigation of the gamma-ray
43 irradiated natural and tanned collagen*, Applied Radiation and Isotopes 54 (2001) 887-891.

7. R. K. Raina, *Effect of ⁶⁰Co-gamma radiation on the binding properties in furs*,
45 Radiat. Phys.Chem. Vol. 40, No. 3, p. ~245-247, 1992.

RO 134200 B1

8. I. P. Strakhov, P. I. Lebenko, I. G. Shifrin, A. I. Metelkin, V. P. Yu. F. Pavlov, and G. D. Rybakova Averkiev, *Change of properties of leather hides when irradiated with 1-10 Mrad*, *Atomnaya Energiya*, Vol. 29, No. 1, pp. 26-29, July, 1970. 1
3
9. Marianne Loretz, Roger Stephan, Claudio Zweifel, *Antibacterial activity of decontamination treatments for cattle hides and beef, carcasses*, *Food Control* 22 (2011)347e359. 5
10. Farkas J. (1998). *Irradiation as a method for decontaminating food*. *International Journal of Food Microbiology*, 44, 189e204. 7

RO 134200 B1

1

Revendicări

3

1. Procedeu de tratare a pieilor crude, tăbăcite cu crom și crust prin iradiere gama, **caracterizat prin aceea că**, pieile sunt ambalate etanș în pungi de polietilenă sau polipropilenă și iradiate cu radiație gama de 25 kGy în iradiatorul de tip SVST Co-60/B, cu surse de Co-60 de 100000 Ci, timp de 12 h, la 18°C, în vederea sterilizării, ca alternativă ecologică la conservarea prin sărare.

7

9

2. Piei crude, tăbăcite cu crom și crust tratate prin iradiere gama la doza de 25 kGy, **caracterizate prin aceea că**, sunt sterile imediat după iradiere și după 28 de zile de la iradiere fără modificarea caracteristicilor fizico-chimice.

(51) Int.Cl.

A61L 2/08 (2006.01);

C14C 9/00 (2006.01)

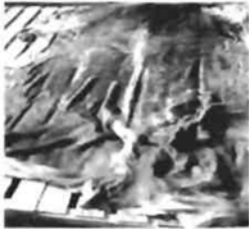


Fig. 1

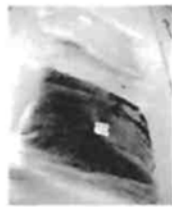


Fig. 2

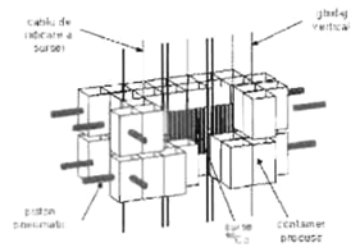


Fig. 3

