



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00741**

(22) Data de depozit: **17/11/2022**

(41) Data publicării cererii:  
**30/03/2023** BOPI nr. **3/2023**

(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:  
• **STANCA MARIA, STR. SERG. MAJ. CARA  
ANGHEL, NR.9, BL.C56, SC.2, ET.7, AP.99,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IONITA ELENA GABRIELA, STR.NOVACI,  
NR.12, BL.P61, SC.1, ET.2, AP.8,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **STANCULESCU IOANA-RODICA,  
ALEEA DOLINA, NR.8, BL.137, SC.2, AP.25,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CUTRUBINIS MIHALIS, BD.FERDINAND I  
NR.101, BL.P31, SC.1, ET.9, AP.39,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE RETICULARE A PIEILOR PRIN IRADIERE  
GAMMA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de reticulare a colagenului pieilor de ovine pre - tăbăcite wet - white și a colagenului pieilor de bovine tăbăcite vegetal prin iradiere cu radiație  $\gamma$  la dozele de 3 și 10 kGy, ca alternativă ecologică la sărurile bazice de crom și la materiale chimice de sinteză, care sunt poluanți pentru mediul înconjurător. Procedeu, conform invenției, constă în rehidratarea pieilor de ovină wet - white și iradiere cu sursa de cobalt, la doza de 3 kGy la temperatură

ambientă sau la retăbăcirea pieilor de bovină tăbăcite vegetal cu 4% oxazolidină și iradiere la doza de 10 kGy și temperatură ambientă, temperatura de contracție a pieilor astfel tratate crescând cu 3°C respectiv cu 8°C, iar proprietățile organoleptice ale pieilor sunt comparabile cu cele ale pieilor tratate clasic.

Revendicări: 2  
Figuri: 2



9

<b>OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI</b>	
<b>Cerere de brevet de invenție</b>	
Nr. ....	a 2022 0741
Data depozit .....	17-11-2022

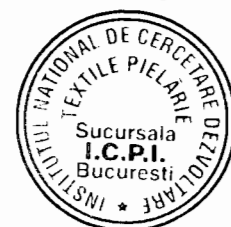
### Procedeu de reticulare a pieilor prin iradiere gamma

Inventia se adreseaza industriei de pielarie si se refera la un procedeu de tabacire a pieilor pretanate, in vederea reducerii sulfatului basic de crom si a substantelor tanante vegetale, utilizate in cantitate mare, care sunt poluante, cu impact major asupra mediului inconjurator si a sanatatii lucratorilor din industria de pielarie sau a consumatorilor. Se cunoaste faptul ca radiatiile gamma se folosesc in special pentru sterilizarea dispozitivelor medicale, printre acestea fiind si produse pe baza de colagen.

Patentul **EP3656878A1** prezinta o metoda de conservare a pieilor crude, wet-blue si crust prin iradiere cu radiatii gamma la doza de 25 kGy. Patentul propune utilizarea radiatiilor gamma in locul clorurii de sodiu folosita pentru conservarea pieilor crude, care este coroziva si greu de indepartat din apele uzate, si a biocidelor care sunt substante volatile, folosite pentru conservarea pieilor wet blue, care sunt de asemenea nocive pentru mediul inconjurator si sanatatea oamenilor. Pieile iradiate la aceasta doza sunt sterile pana la 28 de zile dupa iradiere si prezinta minime modificari fizico-chimice, comparativ cu pieile tratate dupa metoda clasica.

Patentul **W02012099293A1** prezinta o metoda de obtinere si de utilizare a unui gel de colagen folosind radiatii gamma. Patentul prezinta obtinerea gelului prin reticularea solutiilor de colagen de diverse concentratii, la diferite doze de radiatii gamma. Materialul obtinut prin aceasta metoda poate fi utilizat in pansamente, implanturi si culturi celulare. Metoda este simpla, sigura, nu necesita utilizarea substantelor chimice nocive (ex.aldehida glutarica) si poate fi aplicata la nivel industrial.

Există studii privind efectul radiatiilor gamma cu intensitati cuprinse intre 10 si 100 kGy asupra proprietatilor pielii [1]. Cercetarile au demonstrat ca expunerea pieilor la radiatii cu doze intre 1-5 kGy induce reticularea si nu distrugerea pielii, ceea ce conduce la cresterea temperaturii de contractie, a rezistentei la rupere si la purtare. Expunerea pielii la radiatii cu intensitati intre 10 si 100 kGy produce distrugerea acesteia, manifestandu-se prin reducerea caracteristicilor mentionate anterior. Studiile microbiologice efectuate pe pieile infectate superficial si profund, in tesut, au aratat ca o doza de 12 kGy este suficienta pentru sterilizarea completa a probelor. Un studiu efectuat pe implanturi dentare din titan a comparat reticularea colagenului de tip I prin doua metode: in prima metoda de reticulare s-a folosit glutaraldehida, iar in cea de-a doua metoda s-au utilizat radiatiile gamma. Concluziile studiului au fost ca radiatiile gamma induce reticularea colagenului la fel de eficient ca aldehida glutarica in ceea ce priveste eficacitatea regenerarii osoase. Conform rezultatelor studiului, radiatiile gamma pot fi



b

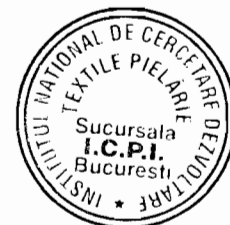
folosite pentru a reticula eficient colagenul de pe suprafețele implanturilor și nu presupune posibilitatea de existență a reziduurilor toxice [2]. Un studiu realizat pe geluri de colagen obținute prin iradiere cu radiații gamma a demonstrat că proprietățile acestora diferă în funcție de pH-ul soluției inițiale care a fost supusă iradierii [3]. Gelurile acide au avut un aspect transparent și s-au contractat în funcție de doza de radiații absorbită, comparativ cu gelurile neutre care au un aspect alb semi-transparent și s-au contractat mai puțin în funcție de doza de radiații absorbită. Alte studii arată că iradierea cu radiații gamma a îmbunătățit semnificativ rezistența la tracțiune a filmelor obținute din gelatina de pește, fără a exista o corelație cu creșterea dozei de radiații [4]. Ressouany și colab. [5] au explicat că iradierea gamma generează radicali liberi care induc reacție de reticulare chimică între molecule de proteine la doze mai mari de 16 kGy. De asemenea, studiile au demonstrat că gelul acid nu conține fibrile de colagen, ci o asamblare moleculară diferită, comparativ cu gelul de colagen obținut din soluție neutră [6]. Comparatia între efectele iradierii cu radiații gamma și flux de electroni asupra gelatinei a arătat că viscozitatea gelatinei scade cu creșterea dozei de radiație, dar nu este influențată de natura radiației [7]. Un studiu realizat pe piei tabacite vegetale și apoi, iradiate cu radiații gamma în intervalul 10-100 kGy, a demonstrat că rezistența la iradiere depinde în mare măsură de starea inițială a pielii, chiar și o doză mică de iradiere gamma (10 kGy) poate provoca o alterare semnificativă a pielii atunci când matricea colagen-tanin era deja destabilizată termic, în timp ce pielea foarte stabilă termic ar putea rezista la doze de până la 25 kGy sau chiar 50 kGy [8].

Scopul prezentei invenții este realizarea unei metode noi, ecologice, de reticulare a colagenului pre-tabacit (cu aldehida glutarică sau cu tanat vegetal), folosind oxazolidina și radiații gamma, ca alternativă ecologică la tabacirea convențională. Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în reticularea pieilor prin tabacire cu oxazolidina și iradiere gamma, metoda ecologică, care nu poluează mediul și nu afectează sănătatea lucrătorilor. Eficiența metodei a fost evaluată prin testarea temperaturii de contractie a pieilor tabacite cu oxazolidina și iradiate gamma, comparativ cu pieile tabacite convențional, cu aldehide sau tananți vegetali. Stabilirea dozei optime de iradiere gamma s-a făcut prin experimentarea a trei doze de iradiere și evaluarea temperaturii de contractie a pieilor.

Procedeul de reticulare a pieilor folosind radiația gamma, conform invenției, prezintă avantajul obținerii unor piei cu grad de reticulare mai avansat, comparativ cu procedeul clasic de tabacire a pieilor.

Procedeul de reticulare a pieilor folosind radiația gamma, conform invenției, înlătură dezavantajele tabacirii clasice deoarece:

-permite reducerea cantității de oxazolidina sau tanat vegetal pentru obținerea de piei cu aceleași temperaturi de contractie, și astfel de obținerea de efluenți mai curăți;

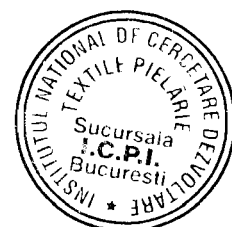


7

- permite obtinerea de piei de calitate superioara, cu temperaturi de contractie superioare;
- permite inlaturarea substantelor de conservare utilizate pentru pentru pieile tabacite care se pastreaza timp indelungat inainte de retanare;
- constituie o metoda verde, ecologica deoarece permite eliminarea proceseor chimice.

In vederea elaborarii procedului nou de reticulare a colagenului pretabacit, folosind radiatii gamma si oxazolidina, s-au utilizat doua tipuri de piei: pieile ovine tabacite ecologic, wet-white (cu aldehida glutarica si sintani) cu temperatura de contractie de 78°C (piele ovina alba) si de 74°C (piele ovina galbena) si un tip de piele bovina wet-white (tabacita cu tanant tara si sintani), cu temperatura de contractie de 74°C. In cadrul experimentarilor au fost testate atat influenta umiditatii si a dozei de radiatie asupra temperaturii de contactie a pieilor (Figura 1), cat si tratamentele cu materiale chimice cu potential de reticulare (pe baza de oxazolidina, periodit de sodiu), inainte si dupa iradierea pieilor (Figura 2).

Rezultatele masuratorilor de temperatuta de contractie au condus la concluzia ca eficienta iradierii gama asupra reticularii colagenului tabacit wet-white depinde de modul de prelucrare al pieilor si de tipul de piei (densitatea fibrilara a diverselor tipurilor de piei); starea de hidratare avand influenta mai mare asupra pieilor ovine si nu influenteaza pieile de bovine (Tabel 1). Rezultatele influentei reticulantilor chimici si iradierii cu radiatii gamma cu sau fara uscari intermediare, asupra temperaturii de contractie a pielor de bovine sunt prezentate in Tabelul 2.



A handwritten signature or mark.

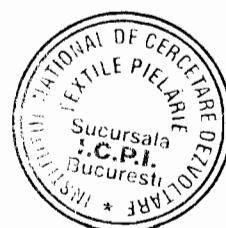
In continuare, se prezinta 2 exemple de de reticulare a colagenului pre-tabacit folosind oxazolidina si radiatii gamma, conform inventiei.

### Exemplul 1

Pielea de ovina pre-tabacita cu aldehida glutarica si sintani se introduce in butoi pentru cresterea gradului de umiditate cu 100% flota (% raportate la greutatea pielii) la 30°C, timp de 30 de minute, dupa care se scurge flota, pieile se storc de excesul de apa si se iradiaza cu radiatie gamma la 3 kGy, intr-o instalatie de laborator avand ca sursa <sup>60</sup>Co. Temperatura de contractie a pieilor astfel tratate creste cu trei grade fata de temperatura initiala, proprietatile organoleptice sunt similare pieilor nereticulate.

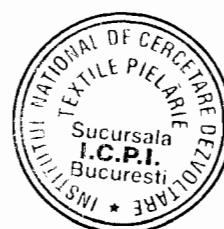
### Exemplul 2

Pielea de bovina pre-tabacita vegetal cu tara si sintani, se retabaceste intr-o flota de 100% (% raportate la greutatea pielii pre-tanate), la pH=3,6, cu 4% oxazolidina, cu agitare 4,5 ore, si apoi static peste noapate, dupa care pieile se bazifica cu carbonat de sodiu pana la pH=6,2, timp de 60 de minute, la temperatura de 45°C, dupa care se iradiaza in stare umeda, cu radiatie gamma la 10 kGy, intr-o instalatie de laborator avand ca sursa <sup>60</sup>Co, apoi si se usuca. Temperatura de contractie a pieilor astfel tratate creste cu opt grade fata de temperatura initiala si proprietatile organoleptice sunt similare cu cele ale pieilor nereticulate.



**Anexa****Bibliografie**

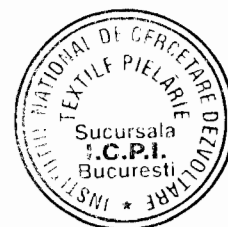
- 1 Strakhov I P, Lebenko P I, Shifrin I G, Metelkin A I, Averkiev V P, Pavlov Y F, Rybakova GD, Change of properties of leather hides when irradiated with doses of 1-10 Mrad, Atomic Energy, (1970)
- 2 Cho, W.T., Kim, S.Y., Jung, S.I., Kang, S.S., Kim, S.E., Hwang, S.H., Jeong, C.M. and Huh, J.B., 2021. Effects of gamma radiation-induced crosslinking of collagen type I coated dental titanium implants on osseointegration and bone regeneration. Materials, 14(12), p.3268.
- 3 Inoue, N., Bessho, M., Furuta, M., Kojima, T., Okuda, S. and Hara, M., 2006. A novel collagen hydrogel cross-linked by gamma-ray irradiation in acidic pH conditions. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 17(8), pp.837-858.
- 4 Perkasa, D.P., Erizal, E., Darmawan, D. and Rasyid, A., 2013. Effect of gamma irradiation on mechanical and thermal properties of fish gelatin film isolated from lates calcarifer scales. Indonesian Journal of Chemistry, 13(1), pp.28-35.
- 5 Ressouany, M., Vachon, C. and Lacroix, M., 1998. Irradiation dose and calcium effect on the mechanical properties of cross-linked caseinate films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46(4), pp.1618-1623.
- 6 Koshimizu, N., Bessho, M., Suzuki, S., Yuguchi, Y., Kitamura, S., & Hara, M. (2009). Gamma-crosslinked collagen gel without fibrils: analysis of structure and heat stability. Bioscience, biotechnology, and biochemistry, 73(9), 1915-1921.
- 7 Vieira, F.F. and Del Mastro, N.L., 2002. Comparison of  $\gamma$ -radiation and electron beam irradiation effects on gelatin. Radiation Physics and Chemistry, 63(3-6), pp.331-332.
- 8 Carsote, C., Şendrea, C., Micu, M. C., Adams, A., & Badea, E. (2021). Micro-DSC, FTIR-ATR and NMR MOUSE study of the dose-dependent effects of gamma irradiation on vegetable-tanned leather: The influence of leather thermal stability. Radiation Physics and Chemistry, 189, 109712.



**REVICENDICARI**

1 Procedeu de reticulare a pieilor de ovine pre-tabacite wet-white, **caracterizat prin aceea ca**, pieile sunt rehidratate in 100% apa (% raportate la greutatea pieilor), la 30°C, timp de 30 minute, se storc si sunt tratate cu radiatie gamma la 3 kGy cu sursa de Co-60, in vederea cresterii temperaturii de contractie si conservarii acesteia.

2 Procedeu de reticulare a pieilor de bovine tabacite vegetale **caracterizat prin aceea**, ca pieile sunt retanate cu 4% oxazolidina intr-o flota de 100% (% raportate la greutatea pieilor), la pH=3,6, cu agitare 4,5 ore, static peste noapte cand se ridica valoarea pH-ului la 6,5 prin bazificare cu carbonat de sodiu, la 70°C, timp de 60 minute, urmat de scurgerea flotei, storcerea pieilor si iradiere cu radiatii gamma, la 10 kGy cu sursa de Co-60 in vederea cresterii temperaturii de contractie si consevarii acesteia.



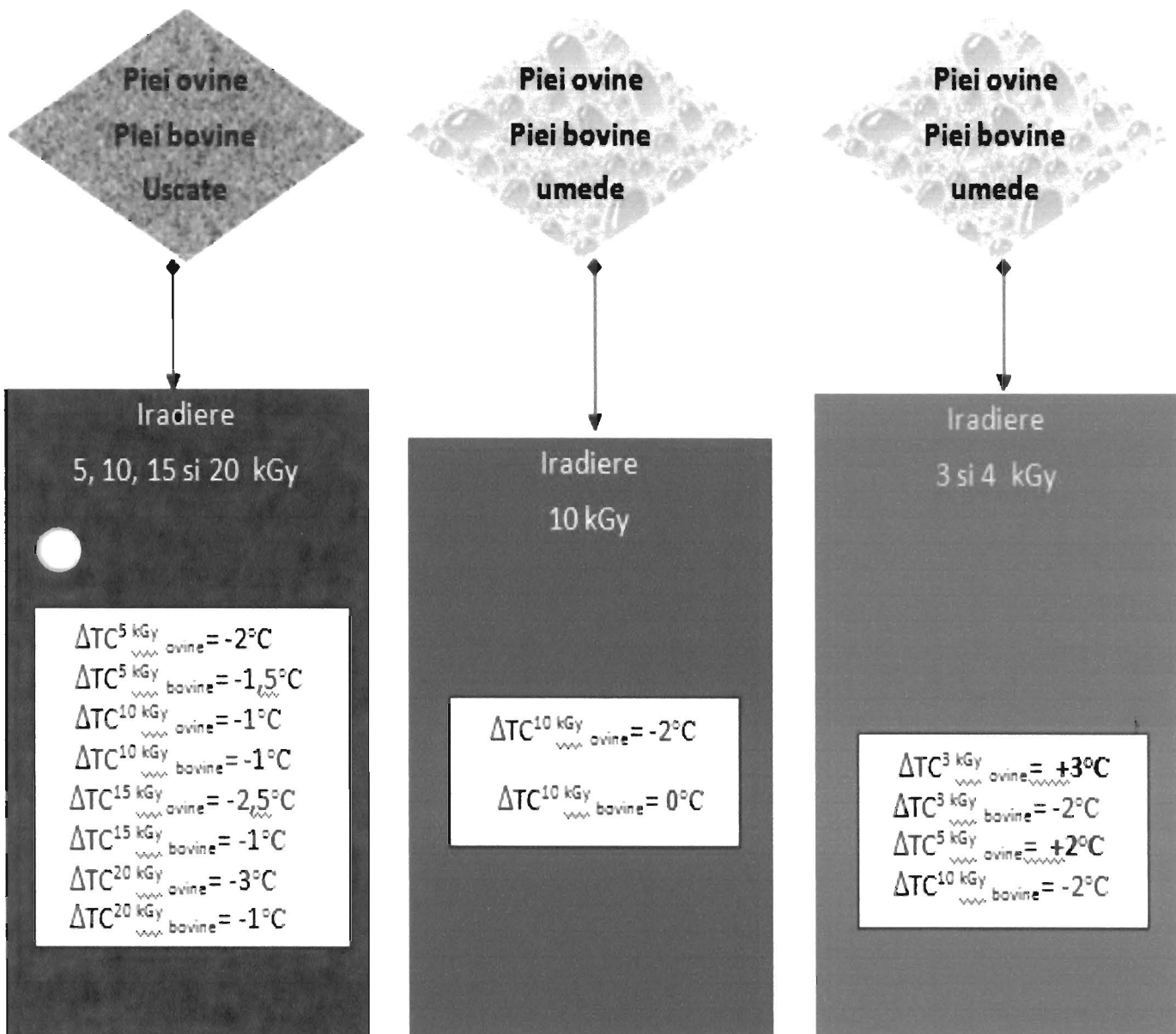


Fig.1. Influenta dozilor de iradiere gama asupra asupra pieilor ovine sau bovine uscate sau umede



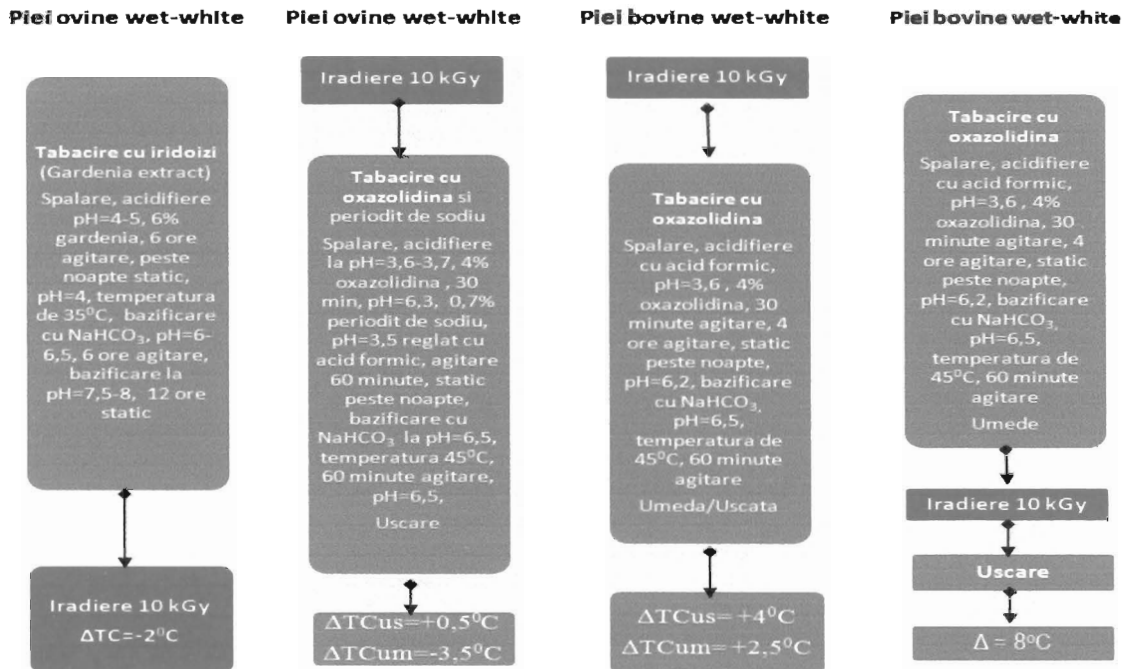


Fig.2. Experimentari de reactivare a colagenului cu radiatie gamma a pieilor wet-white

Tabelul 1. Temperatura de contractie a pieilor de ovine wet-white si bovina vegetala inainte si dupa iradiere, in stare umeda

Tipul de piele	Doza de iradiere (kGy)	Temperatura de contractie (°C)	ΔT (°C)
Ovina pre-tabacita wet-w	-	74	-
	3	77	+3
	5	76	+2
Bovina tabacita vegetal	-	74	-
	3	73	-1
	5	72	-2

Tabelul 2. Temperatura de contractie a pieilor de ovina wet-white si bovina vegetala retanate cu oxazolidina si tratate cu radiatii gamma

Tipul de piele	Doza de iradiere (kGy)	Temperatura de contractie (°C)	ΔT (°C)
Ovina pre-tabacita wet-white	-	73	-
	10	71	-2
Bovina tabacita vegetal	-	69	-
	10	77	+8

