PROIECTAREA TEHNOLOGIILOR CIRCULARE ÎN INDUSTRIA DE PIELĂRIE

Dr. ing. Carmen GAIDAU[1], Dr. ing. Mihaela NICULESCU[1], Tonea STOICA[2], Dr. ing. Daniela BERECHET[1], Dr. ing. Demetra SIMION[1], Dr. ing. Maria STANCA[1], Ing. Cosmin ALEXE[1]

[1] Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România
[2]SC TARO COMIMPEX SRL, Jilava, Romania

REZUMAT. Industria de pielărie poate fi considerata o industrie care contribuie la reducerea poluarii mediului prin prelucrarea unui subprodus al industriei carnii, pielea naturala.Presiunile generale privind economia circulara, reducerea deșeurilor nebiodegradabile, biodegradabilitatea produselor din piele la sfarsitul ciclului de viata, au condus la reproiectarea tehnologiilor de prelucrare a pielii în vederea inlocuirii materialelor cu potential poluant pentru mediu. Lucrare abordeaza posibilitatile de reducere a sărurilor de amoniu la decalcificarea pielii.

Cuvinte cheie: tehnologii circulare, decalcificare piei, reducere poluare.

ABSTRACT. The leather industry can be considered an industry that contributes to reducing environmental pollution by processing a by-product of the meat industry, natural hide. The general pressures on the circular economy, the reduction of non-biodegradable waste, the biodegradability of leather products at the end of the life cycle, have led to the redesign of leather processing technologies în order to replace materials with environmental pollutant potential. The paper addresses the possibilities of reducing ammonium salts when deliming the hide.

Keywords: circular technologies, hide deliming, pollution reduction.

1. INTRODUCERE

Cu toate că cercetarea ultimilor ani prezinta o serie de soluții durabile pentru prelucrarea pieilor, exista un decalaj major intre obiectivele dorite în ceea ce privește tehnologiile de prelucrare a pielii naturale și nivelurile atinse. Încă ne aflam în situația în care emisiile solide, lichide și gazoase din procesele de prelucrare a pieilor provoacă dezechilibre în mediu [1].

Cea mai mare parte a deșeurilor solide rezultate din procesarea pieilor conțin preponderent colagen și cheratina, cei mai importanți biopolimeri de origine animala, fiind proteine cu caracteristici specifice, ce conțin aminoacizi cu grupări funcționale active amino ($–NH_2$) și carboxilice (–COOH). Spre deosebire de colagen, cheratina are în plus un conținut ridicat de cisteina în secvența de aminoacizi, cu grupe tio (-SH), responsabile pentru legături intră și intermoleculare sulf-sulf (disulfidice).

Produsele secundare, ca și produsele principale, precum și materia primă din industria de pielărie, conțin cantități mari de cheratina și colagen, a căror valorificare în cadrul bioeconomiei susține conceptul de economie circulară, pe care se bazează în momentul de fata efortul pentru o mai buna gestionare a resurselor naturale și a efectelor cauzate de prelucrarea acestora.

Extragerea cheratinei și a colagenului din produsele secundare ale industriei de pielărie și reintroducerea lor în procesele de prelucrare a pieilor, reprezintă o provocare atât pentru încadrarea în standardele de calitate a produselor finale, cât și în managementul deșeurilor generate de industria pielăriei.

Decalcificarea pieilor are ca scop îndepărtarea din piele a oxidului de calciu legat și adsorbit capilar, prin transformarea în compuși solubili ce pot fi îndepărtați prin spălare și aducerea pielii gelatina la un *p*H apropiat de punctual izoelectric, ceea ce conduce la reducerea umflării pielii datorita îndepărtării substanțelor chimice utilizate la îndepărtarea părului.

Decalcificarea se realizează cu acizi, săruri reactive cu substanțele alcaline din pielea gelatina, zaharuri, sau amestecuri sub forma de produse comerciale.

Cele mai des uzitate sunt sărurile de amoniu, care au un impact negativ asupra mediului, prin amoniacul generat în timpul procesului. De mai mulți ani, se încearcă înlocuirea sistemelor clasice de decalcificare, cercetarea oferind diverse soluții care sa elimine parțial sau total sărurile de amoniu: combinații de gluconat de sodiu, acid citric și maximum 25% sulfat de amoniu [2], produse cu acid galic [3] sau cu compuși fenolici [4]. Mai mult decât

atât, s-a demonstrat posibilitatea decalcificării complete a pielii cu infuzie de 5% din frunze de Hibiscus Sabdariffa, durata procesului fiind de 40 de minute, comparativ cu durata de 60 minute necesara pentru soluția clasica de sulfat de amoniu [5].

Lucrarea de cercetare propune reducerea sărurilor de amoniu prin substituirea parțială cu poli electroliți [6] și aditivi proteici rezultați din valorificarea resurselor secundare de proteine, aplicând principiile economiei circulare.

2. MATERIALE ȘI METODE

Deșeuri de piele netăbăcita, tăbăcita ecologic (wet-white) și de lâna au fost colectate de la SC TARO COMIMPEX SRL și pre-procesate prin mărunțire. Metodele de extracție s-au bazat pe reacții de hidroliza acida (HPP2.5) [7], alcalino-enzimatica (HPW2) [8] și alcalina (HK) [9].

Extractele obținute au fost decantate, filtrate si/sau uscate (HPW2) la un uscător prin convecție tip etuva (Caloris SA). Rezultatele analizelor fizico-chimice ale extractelor proteice realizate și metodele de analiza utilizate sunt prezente în Tabelul 1.

Alte materiale utilizate au fost: poli(maleat de sodiu-acetat de vinil) în soluție apoasa (codificat PM-AV), cu masa moleculara medie *Mv* = 77000 și concentrația de 21.5%, realizat de Institutul de Cercetări Macromoleculare "Petru Poni" Iași, alte materiale chimice comerciale tehnice pentru prelucrarea pieilor, piei bovine tip 30 kg furnizate de SC Triderma SRL și SC Taro Comimpex SRL.

Evaluarea aditivilor realizați și a polielectrolitului în vederea identificării grupărilor active capabile de a complexa cu ionii de calciu s-a realizat prin spectroscopie FTIR (JASCO4200). Analizele pentru caracterizarea pieilor realizate au fost efectuate conform standardului în vigoare pentru conținutul de oxid de crom (SR EN ISO 5393-1 : 2018) și metodei ICPI pentru oxid de calciu. Conținutul de oxid de crom din efluenți a fost determinat cu SR EN ISO 5398-1 : 2018.

Tabelul 1. **Caracteristicile fizico-chimice ale extractelor proteice utilizate pentru decalcificarea pieilor**

Nr. crt.	Caracteristici, UM	Standard de metoda	Hidrolizat de colagen		Hidrolizat de cheratina
			HPP2.5	HPW2	HK
1	Substanța uscată, %	SR EN ISO 4684 :2006	3,23	-	9,89
2	Materii volatile, %	SR EN ISO 4684 :2006	-	10,15	-
3	Cenușa totală, %	SR EN ISO 4047 :2002	0,93	19,87	19,28
4	Azot total, %	SR EN ISO 5397 :1996	16,10	13,03	13,03
5	Subst. proteica, %	SR EN ISO 5397 :1996	97,52	73,40	78,96
6	Azot aminic, %	Metoda ICPI	0,63	0,59	0,71
7	pH sol. analitica	STAS 8619/3 :1990	2,85	7,53	13,00

3. EXPERIMENTARI

Pielea bovina bruta a fost prelucrata convențional, în vederea redării gradului de hidratare inițial, îndepărtării parului, substanțelor interfibrilare și a țesutului hipodermic. Pielea astfel prelucrata a fost secționată în 4 suprafețe simetrice în vederea experimentării proceselor de decalcificare alternative utilizării sulfatului de amoniu, prin utilizarea combinației de hidrolizate proteice, polielectroliți si/sau cantități reduse de sulfat de amoniu.

In tabelul 2 sunt prezentate principiile tehnologice care au stat la baza procedeelor noi experimentate în vederea reintegrării în circuitul de prelucrare a extractelor proteice.

In figura 1 sunt prezentate extractele proteice utilizate și pielea decalcificata cu acestea. Etapele de decalcificare a secțiunii pieilor bovine sunt prezentate în figura 2. în continuare pieile au fost prelucrate în vederea identificării influentei proceselor de decalcificare alternative asupra tăbăcirii lor și a impactului ecologic.

a) b)

Fig. 1. a) Hidrolizate proteice; b) Piele decalcificată.

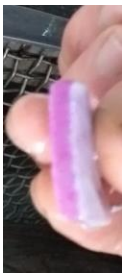
a)  b) c)

Fig. 2. Decalcificarea sectiunii: a) 50%; b) 80%; c)100%.

Tabelul 2. **Experimentari pentru decalcificarea pieilor bovine cu extracte proteice în vederea reducerii poluarii cu amoniac**

Tehnologii alternative de decalcificare			
Martor	P1	**P2**	**P3**
5% sulfat de amoniu	2% HPW2	3,7% HPP2.5	2,1% HK
90 minute	90 minute	90 minute	90 minute
pH = 8,5	pH = 8,5	pH = 4,2	pH = 8,4
Sectiune incolora cu fenolftaleina	1,0% PM-AV	1,0% PM-AV	0,5% PM-AV
	pH = 6,0	pH = 4,8	pH = 8,9
	0,5% sulfat de amoniu	0,5% sulfat de amoniu	2,4% HK 0,5% sulfat de amoniu
	pH = 8,95	pH = 6,1	pH = 6,9
	Sectiune incolora cu fenolftaleina	Sectiune incolora cu fenolftaleina	Sectiune incolora cu fenolftaleina

4. REZULTATE ȘI DISCUTII

Analiza fizico-chimica a hidrolizatelor proteice obținute (tabel 1) indica faptul ca prin diverse tipuri de hidroliza se pot obține proteine din deșeuri de la prelucrarea pieilor cu caracteristici care pot fi modelate astfel încât sa poată fi reintegrate în procesul tehnologic de prelucrare a pieilor. Hidroliza acida are avantajul obținerii unor hidrolizate cu conținut mai mare în proteine și fără conținut de săruri, în timp ce hidrolizele alcaline și alcalino-enzimatice conduc la obținerea de hidrolizate cu conținut ridicat de săruri.

Analiza FTIR a hidrolizatelor: acid (HPP2.5), alcalino-enzimatic (HPW2) și a polielectrolitului PM-AV prezentata în figura 3 indica existenta grupelor specifice aminoacizilor (picurile de la 1628,25 cm^{-1}, 1628,48 cm^{-1} și 1525,45 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor simetrice și asimetrice din lizina, picul de la 1558,74 cm^{-1} poate fi atribuit vibrațiilor asimetrice din acidul glutamic, picul de la 1407,36 cm^{-1} poate fi atribuit vibrațiilor din prolina sau serina, picurile de la 1443,39 cm^{-1} și 1447,00 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor din prolina, picurile de la 1235,46 cm^{-1} și 1245,05 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor din tirozina, dar și din acidul aspargic sau glutamic, picul de la 1200,16 cm^{-1} poate fi atribuit vibrațiilor din serina, precum și din acidul aspargic sau glutamic, picurile cuprinse în intervalul 724-1174 cm^{-1} pot fi atribuite treoninei [10]) și grupărilor carboxilice (1558,13 cm^{-1} și 1401,28 cm^{-1}), cu proprietăți de complexare a calciului și de eliberare din structura pielii.

Influenta hidrolizatelor de proteine și a poli-electrolitului asupra conținutului de oxid de calciu din pielea tăbăcita a fost evidenta în special în cazul variantei P3 (figura 4) . în figura 4 se poate observa aceeași tendință de scădere a conținutului de oxid de calciu și în stadiul de piele decalcificata (P2D și P3D), mai mult în cazul aceleași probe 3, comparativ cu proba 2. Prezenta grupelor carboxilice suplimentare datorita hidrolizatelor proteice și polielectroliților maleici care au interacționat cu pielea la decalcificare se menține și în stadiile ulterioare de samaluire și piclare, cu influenta pozitiva privind absorbția cromului în piele și reducerea acestuia din efluenți. în figura 5 se poate observa ca prin utilizarea agenților de decalcificare alternativi se poate reduce poluarea cu crom la tăbăcirea pieilor cu 14,1-30,5%.

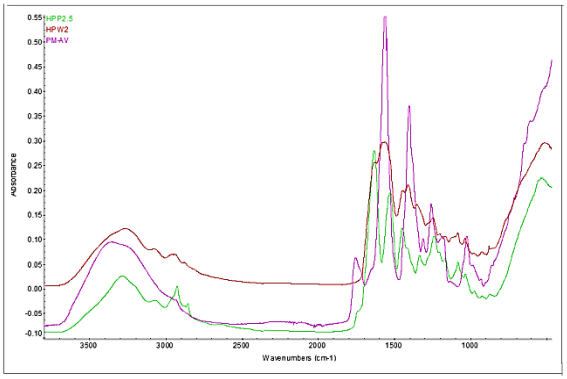


Fig. 3. Spectrele FTIR ale hidrolizatelor de colagen și a PM-AV.

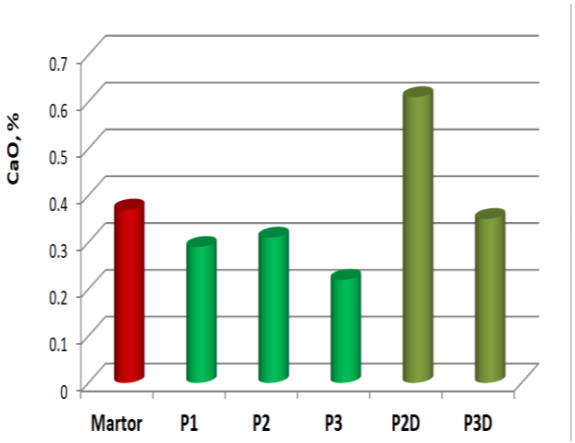


Fig. 4. Conținutul de CaO din pieile tăbăcite (Martor, P1, P2, P3) și din pieile decalcificate (P2D, P3D) .

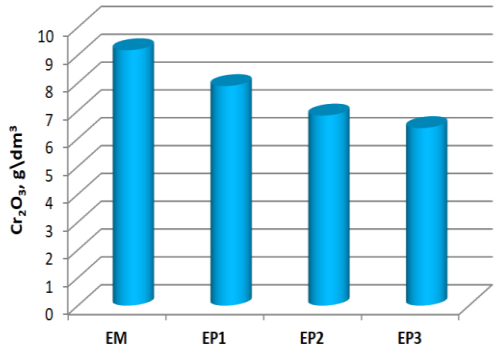


Fig. 5. Conținutul de Cr_2O_3 din efluenții de la tăbăcirea pieilor decalcificate cu aditivi proteici recuperați

5. CONCLUZII

Decalcificarea pieilor reprezintă o operație poluanta datorita utilizării sulfatului de amoniu. Lucrarea demonstrează posibilitatea de a utiliza deșeurile de piele netăbăcite, tăbăcite și de lâna pentru a obține hidrolizate proteice care pot fi reutilizate în procesul de decalcificare a pieilor în cadrul conceptului de tehnologie circulara. Deși mai complexa, tehnologia propusa oferă posibilitatea reducerii poluării cu săruri de amoniu cu 90% și cu săruri de crom cu 14,1-30,5%. Cercetările sunt în desfășurare privind eliminarea sulfatului de amoniu și utilizarea hidrolizatelor proteice la tăbăcirea și retăbăcirea pieilor.

Mulțumiri

Cercetarea a fost realizata în cadrul unui grant finanțat de Ministerul Cercetării și Digitalizării și CCCDI-UEFISCDI, proiect număr PN-III-P3-3.5-EUK-2019-0175, contract 187/2020, E!13359 KER_COL_CE, din cadrul PNIII.

BIBLIOGRAFIE

[1] Kanagaraj J., Panda R. C., Vinodh Kumar M., Trends and advancements în sustainable leather processing: Future directions and challenges - A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5), 2020, 104379, DOI: 10.1016/j.jece.2020.104379

[2] Zeng, Y., Wang, Y., Song, Y., Zhou, J., Shi, B., Cleaner Deliming Process Using Sodium Gluconate for Reduction în Nitrogen Pollution în Leather Manufacture, Journal of The American Leather Chemists Association, 113(1), 2018, 19-25.

[3] Sivakumar V., Ponnusawmy C., K., Rangasamy T., Muralidharan C., Mandal A. B., Ammonia free deliming process în leather industry based on eco-benign product, Journal of Scientific & Industrial Research, 74, 2015, 518-521.

[4] EP 3 456 848 A1 (2017), Stahl International B.V. 5145 PE Waalwijk (NL), A deliming agent and a use thereof and a deliming process.

[5] Putshak'a J. D., Adamu K. I., Tanko F. S., Iyun R. O., Application of infusion from leaf of hibiscus sabdariffa în deliming, Journal of The American Leather Chemists Association, 108, (1), 2013, 11-15.

[6] Chitanu C.G., Popescu I., Gaidau C., Filipov F., Noi Materiale multifunctionale pe baza de copolimeri mateici pentru protectia mediului și bioaplicatii, ETP Tehnopress, Iasi, Romania, 2005.

[7] Niculescu M.-D., Enascuta C. E., Stanca M., Gaidau C. C., Alexe C., Gidea M., Becheritu M. , Complexes based on collagen and keratin for applications în agriculture, Procedings of 8th International Conference on Advanced Materials and Systems, ICAMS 2020, Bucuresti, https://doi.org/10.24264/icams-2020.II.19, 219-224.

[8] Gaidau C., Ghiga M., Stepan E.,. Taloi D,. Filipescu L, Additives and advanced biomaterials obtained from leather industry by-products, *REV.CHIM.(Bucharest)***,** 60, 5, 2009, 501-507.

[9] Gaidau C., Epure D.-G., Enascuta C. E., Carsote C., Sendrea C., Proietti Noemi, Chen W., Gu H., Wool keratin total solubilisation for recovery and reintegration – An ecological approach, Journal of Cleaner Production, 236, 2019, 117586

[10] Barth, A., The infrared absorption of amino acid side chains. Review, Progres în Biophysics & Molecular Biology, 74, 2000, 141-173.

Despre autori

Dr. ing. Carmen GAIDAU
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București

Șeful Departamentului de Cercetare Pielărie (https://erris.gov.ro/Leather-Research-Department), cercetător științific gradul I, doctor în chimie, responsabil și coordonator a peste 28 de proiecte naționale și internaționale, autor a peste 40 articole indexate ISI, peste 10 brevete publicate și alte cereri de brevete internaționale.

Dr. ing. Mihaela NICULESCU
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București

Cercetător științific gradul I, doctor în inginerie chimica, specialist în aditivi proteici, metode de extracție și condiționare, responsabil proiecte internaționale care vizează aplicarea unor noi materiale proteice în agricultura, realizator de materiale proteice pentru uz muzeal și de patrimoniu.

Tonea STOICA
Director general SC TARO COMIMPEX SRL (https://www.tarocomimpex.ro/),

coordonator a numeroase proiecte de cercetare în parteneriat cu Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București.

Dr. ing. Daniela BERECHET
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București

Doctor în inginerie chimica, cercetător științific gradul II, cu expertiza în extracte naturale, analiza acestora, formularea de noi materiale pentru industria de pielărie, patrimoniul cultural și medicale, responsabil de proiecte NUCLEU.

Dr. ing. Demetra SIMION
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București

Cercetător științific gradul I, doctor în chimie fizica, specialist în spectroscopie, extracte naturale, aplicarea acestora în domeniul medical și pentru industria de pielărie, responsabil și coordonator de proiecte naționale și internaționale, autor și coautor de articole indexate și patente de invenție.

Dr. ing. Maria STANCA
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București

Tânăr cercetător științific gradul III, doctor în inginerie chimica, cu experiența în chimie analitica, tehnologii noi, neconvenționale pentru prelucrarea pieilor naturale, obținerea, prelucrarea și condiționarea aditivilor de colagen și cheratina pentru utilizări medicale sau agricultura.

Ing. Cosmin ALEXE
Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie – Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte București

Tânăr asistent de cercetare, doctorand la Universitatea București, cu experiența în analize de vâscozimetrie, fotocolorimetrice, prepararea hidrolizatelor proteice, obținerea unor structuri nano noi pentru finisarea pieilor.