

## TEHNOLOGIE DE RECICLARE A DEȘEURILOR PROTEICE DIN INDUSTRIA DE PIELĂRIE ÎN APLICAȚII INDUSTRIALE

*Prof. dr. Vișan Sanda, Prof. dr. Ciobotaru Virginia,  
Prof. dr. Ghiga Constantin, Lect. dr. Florescu Margareta- ASE,  
Catedra de Tehnologie industrială), Dr. ing Coară Gheorghe - ICPI București*

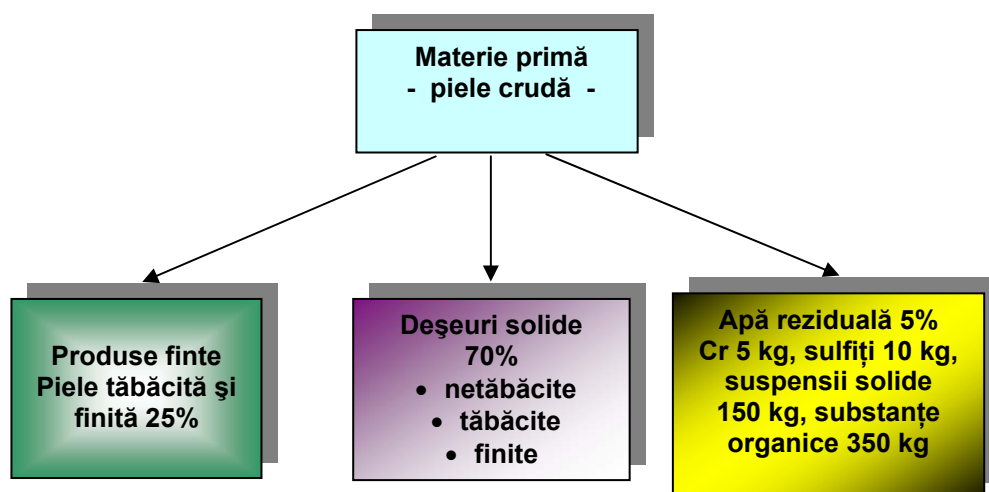
Tema de cercetare a fost contractată în cadrul programului național MENER (C202/2002) începând din anul 2002, cu INCDTP sucursala ICPI director de program. În colaborare cu ASE București și INCERPLAST SA București contractul s-a finalizat în anul 2004 cu etapa a IV-a intitulată "Realizarea tehnologiei de recuperare și reciclare a deșeurilor proteice la nivel pilot", care a avut ca obiective:

- Documentația de execuție a tehnologiei pilot;
- Execuția tehnologiei pilot;
- Studiu de fezabilitate privind aplicarea industrială a tehnologiei.

Tehnologia stabilită prezintă o soluție rentabilă și ecologică de valorificare a deșeurilor proteice din industria de pielărie sub formă de materiale compozite polimerice, care pot fi utilizate la obținerea de produse industriale diverse.

Industria de pielărie, încălțăminte și marochinărie exercită un impact important asupra mediului, datorită deșeurilor rezultate din tăbăcării și din fabricile de confecții din piele.

Conform unui bilanț de materiale, într-un proces tipic de tăbăcire, dintr-un total de 1000 kg piei brute se obțin a 300-400 kg piele finită, 600-700 kg deșeuri solide și 40-50 m<sup>3</sup> ape reziduale. În industria de confecții din piele materialul este utilizat în proporție de 80%, restul constituind deșeuri de prelucrare. Pe plan mondial se consideră că aproximativ 70% din deșeuri sunt valorificate, pentru restul de 30% studiindu-se posibilități de utilizare.



În tabelul 1 se prezintă cantitățile de deșeuri din piele rezultate în diferite procese tehnologice de prelucrare.

## Cantități de deșuri rezultate la prelucrarea pieilor

**Tabelul 1**  
mii tone

Tipul deșeurii de piele	1989	1994	1996	2001
▪ deșuri din prelucrarea pieilor brute bovine, din care:	35,2	15,0	9,36	4,56
- deșuri nereciclabile	10,56	4,5	2,8	1,37
▪ deșuri din prelucrarea pieilor brute porcine, din care:	6,92	2,92	1,72	1,12
- deșuri nereciclabile	1,73	0,73	0,43	0,28
▪ deșuri din prelucrarea pieilor brute ovine-caprine, din care:	2,13	1,38	1,11	1,23
- deșuri nereciclabile	0,53	0,34	0,28	0,31
▪ deșuri de piei finite din confecții, din care:	5,47	2,55	1,66	1,22
- deșuri nereciclabile	1,64	0,77	0,49	0,37
<b>Total deșuri din piele, din care:</b>	<b>49,72</b>	<b>21,85</b>	<b>13,85</b>	<b>8,13</b>
- <b>deșuri nereciclabile</b>	<b>14,4</b>	<b>6,34</b>	<b>4,00</b>	<b>2,33</b>

Problema deșeurilor, în ansamblu, nu este simplă, ea presupune o abordare complexă, sub toate aspectele, de la gestionare - identificare și inventariere, la tratarea corespunzătoare în vederea anihilării, reciclării-refolosirii, ceea ce implică preocupare, suport financiar și tehnologic, forță de muncă corespunzător calificată și nu în ultimul rând existența unui cadru legislativ, instituțional și administrativ corespunzător.

Din analiza datelor globale referitoare la sectorul de prelucrare a pieilor animale în cadrul întreprinderilor din România se constată că din cantitatea totală de piei crude prelucrate anual rezultă cca. 11.000 t deșuri cu următoarea structură:

- 5500 t/an deșuri de piele netăbăcită;
- 3500 t/an deșuri de piele tăbăcită și nefinisată;
- 1800 t/an deșuri de piele tăbăcită și finisată;
- 200 t/an deșuri de piele cu blană.

Cele mai importante cantități de deșuri provin din prelucrarea pieilor de bovine și din confecțiile de piele și încălțăminte.

Reducerea poluării cu deșeurile de la tăbăcării și de la prelucrarea produselor finite din piele se poate realiza pe mai multe căi:

- optimizarea și reducerea până la înlocuire a auxiliarelor chimici toxici;
- găsirea unor alternative la utilizarea tananților pe bază de crom;
- recuperarea și reciclarea deșeurilor solide din procesul de prelucrare a pieilor.

Valorificarea tuturor categoriilor de deșuri provenite din prelucrarea pieilor este specifică fiecărui tip de deșeu, funcție de starea fizică, structura și compoziția chimică a acestora (tabelul 2).

Nr.	Deșeu	Valorificare
1	piei netăbăcite	clei, săpun, îngrășăminte, gelatină, auxiliari chimici; biostimulatori, produse farmaceutice și medicale
2	piei tăbăcite	talpă artificială, auxiliari chimici, articole tehnice, hidrolizate proteice, înlocuitori de piele, cartoane și plăci fonoizolante, mică marochinărie, fertilizanți în agricultură, sursă de biogaz, de energie calorică; materiale de construcții sub formă de panouri izolatoare fonice și termice, rezistente la apă și intemperii, cartoane, paste ceramice etc.; materiale de umplură pentru laminatele cu bitum; compozite cu cauciuc utilizate la obținerea anvelopelor
3	provenite din piei cromate de bovine	în amestec cu deșeuri de piei moi și piei tari defibrate, la obținerea tălpii artificiale (tehnologie aplicată în prezent)

Cercetările actuale se concentrează pe reducerea cantităților de ape reziduale și pe scăderea gradului de poluare a acestora prin introducerea de noi utilaje, noi tehnologii de prelucrare și de epurare a apelor reziduale, mutarea unor capacități de producție poluante în afara orașelor.

Preocupările pentru reducerea cantității deșeurilor urmăresc îmbunătățirea calității pieilor neprelucrate și prelucrate, diminuarea volumului apelor reziduale și utilizarea deșeurilor rezultate. Folosind tehnologii și utilaje performante este posibilă reducerea unor cantități de deșeuri. De exemplu, prin utilizarea mașinilor de croire automată dotate cu calculator ce memorează cca. 10000 comenzi s-a realizat minimizarea deșeurilor de croire și aproximativ 10% economii de materiale.

Tehnologiile utilizate până în prezent la noi în țară și pe plan mondial sunt destinate cu precădere *deșeurilor de piele netăbăcită*, care afectează cel mai mult mediul prin faptul că sunt perisabile, voluminoase și conțin poluanți (sare, sulfură de sodiu, detergenți, conservanți etc.), dar afectează și costurile, prin penalități. Se utilizează tehnologii de prelucrare chimică consumatoare de energie electrică (1000 kWh/t), energie calorică (cca. 642000 kcal/t) și apă industrială (3,5-4 m<sup>3</sup>/t). Hidrolizatele obținute se folosesc la prepararea unor produse de finisare a pielii, ca înlocuitor de liant în pastele de acoperire, paste de pigmenți etc.

Tehnologiile de prelucrare a *deseurilor tăbăcite nefinisate și finisate* se realizează mecanic, în mediu apos. Se obține o pastă din fibre de piele, care poate fi utilizată pentru fabricarea de plăci aglomerate (pentru branțuri, staifuri, talpa intermediară), pentru lianți (prin amestecare cu latexuri acrilice sau latexuri butadienstirenice), sau pentru finisaje în industria materialelor de construcții. Tehnologia este mare consumatoare de energie electrică (1300–1500 kWh/t), energie termică (6,4 Gkcal/t) și apă tehnologică (80-170 m<sup>3</sup>/t).

Consumurile energetice mari nu au motivat mulți agenți economici în aplicarea industrială a acestor tehnologii de valorificare a deșeurilor de piele. De aceea cercetările ulterioare s-au îndreptat spre elaborarea unor tehnologii pe cale uscată, fără consum de agenți chimici, sau a unor tehnologii combinate de prelucrare chimică/ enzimatică/ mecanică.

Valorificarea deșeurilor cromate rezultate din operația de fălțuire a fazei de tăbăcire din prelucrarea pieilor, conform tehnologiei stabilite prin acest contract de cercetare utilizează procedeu uscat de obținere a masei fibroase de deșeuri, forma cea mai adecvată pentru prelucrarea deșeurilor de piele nefinisate. Procedeu respectiv oferă o serie de avantaje:

- nu consumă apă industrială;
- nu utilizează agenți chimici sau alte materiale auxiliare și nu necesită operații de natură chimică-enzimatică;
- consumurile energetice (electrice, termice) vor fi diminuate sau chiar eliminate;
- masa fibroasă obținută este uniformă și poate fi manevrată, depozitată, transportată ușor și fără prescripții speciale;
- posibilitatea obținerii unor noi produse cu valoare ridicată;
- se reduce substanțial poluarea mediului, îndeosebi prin eliminarea agenților chimici de prelucrare.

Tehnologia stabilită prin contractul de cercetare, abordat de INCDTP-Sucursala ICPI București împreună cu un colectiv de la catedra de Tehnologie industrială din ASE București, propune un flux tehnologic simplu care constă din sortarea deșeurilor, apoi mărunțirea (eventual o premărunțire pentru deșeurile mari) până la dimensiuni de cca. 2 – 3 cm<sup>2</sup>, urmată de o defibrare avansată, care constă în rafinarea deșeurilor, când deșeul ajunge să formeze, ca aspect, o masă fibroasă (cu fibrele de 0,5 – 1 mm) cu posibilă aglomerare de cca 30%. Rafinarea

deșeurilor s-a făcut pe mori de tip CONDUX, utilajele din dotarea ICPI, utilizate în mod curent la măcinarea deșeurilor de cauciuc.

Sub această formă deșeurile proteice au fost utilizate în anumite structuri de amestecuri de cauciuc sau materiale plastice, realizându-se o serie de compozite polimerice pentru care s-au stabilit rețetele optime de fabricație și s-au studiat proprietățile fizico-chimice și structurale ale compoundurilor.

S-a studiat compatibilitatea calitativă și cantitativă a amestecurilor de materiale plastice sau cauciuc cu deșeurile de piele tăbăcită sau finisată, care conțin fibră naturală rezistentă la temperatură și șoc, cu scopul de a obține produse utilizabile în industria de pielărie și încălțăminte, sau în alte domenii industriale. Masa fibroasă s-a înglobat în matrici polimerice, utilizând și 3-5 % substanțe care facilitează compatibilitatea materiilor prime (stabilizează amestecul, favorizează aglomerarea, previne delaminarea, fisurarea etc.) pentru obținerea unor structuri controlate.

#### **A. Compozite polimerice pe bază de materiale plastice cu deșeurile proteice.**

Aceste tipuri de compozite s-au realizat pe structuri de policlorura de vinil plastifiată, tip YTN4 și deșeurile proteice cromate, pentru care s-au utilizat drept compatibilizatori copolimeri etilen-propilenici funcționalizați cu diferite proporții de anhidridă maleică.

S-a constatat că deșeurile proteice sub formă de pulbere nu s-au dispersat uniform în matricea de PCV, găsindu-se în mare parte sub formă de aglomerări, ceea ce a condus la scăderea proprietăților mecanice și creșterea rigidității. În schimb a crescut rezistența la uzură, ceea ce face posibilă utilizarea amestecului compozit pentru încălțăminte și pavimente (dale, covoare etc.). Conținutul de maxim 15 % deșeu proteic nu alterează elasticitatea compozitelor în situația în care acest lucru este util unor aplicații.

Optimizarea eficientă a compatibilizatorilor cu componenții polimerici, conjugat cu temperatura, raportul de forfecare și timpul de prelucrare a amestecurilor a concurat la obținerea unei morfologii controlate a compozitelor polimerice.

Compozitele realizate au fost caracterizate fizico-mecanic, constatându-se o serie de proprietăți sinergice speciale datorită prezentei deșeurilor proteice:

- scăderea elasticității PCV-ului corelată cu creșterea durtății, densității și rezistenței la sfâșiere reflectată în rezistența la tracțiune și alungirea la rupere;
- exclude utilizarea compatibilizatorilor olefinici, care induc intervale mari de topire;
- îmbunătățirea proprietăților de rezistență la uzură le conferă aplicabilitate în domeniul încălțăminte și pavimentelor (dale, covoare, etc).

#### **B. Compozite polimerice pe bază de cauciuc cu deșeurile proteice**

Aceste tipuri de compozite s-au realizat pe structuri de amestecuri din cauciuc termoplast și cauciuc vulcanizat. Caracteristic elastomerilor termoplastici este comportarea lor ca materiale elastice până la o anumită temperatură (limită conform tipului de termoplast), peste care prezintă proprietăți termoplastice, fapt ce permite prelucrarea lor prin metode specifice de tip injecție, extrudare, formare, turnare etc.

Pentru experimentări s-au folosit compounduri în a căror structură predomină conținutul de elastomer butadien-stiren, cu raportul elastomer/stiren de 60/12. Cauciucul a fost prelucrat pe valț pentru încorporarea ingredientelor și a deșeurilor, mai întâi la 40<sup>0</sup> C până la omogenizare perfectă și apoi la temperatura camerei. Amestecurile obținute s-au testat fizico-mecanic. După compounding s-au obținut foile de amestec lucioase, care prezentau în secțiune aglomerări de deșeu proteic, fapt care a făcut dificilă operația de granulare, necesară formării produselor finite prin procedeul de injecție.

Compozitele din această categorie au fost caracterizate fizico-mecanic. Conform cu aceste determinări compozitele pe bază de cauciuc vulcanizat se pot utiliza în industria de încălțăminte sub forma de plăci pentru tălpi, tocuri și fleturi. O altă utilizare a acestora poate fi aceea de pardoseli în medii agresive, respectiv acide și bazice, sau ca apărătoari de noroi la autoturisme, furtune, garnituri izolatoare pentru uși, ferestre etc.

Caracterul de noutate al acestei cercetări a fost evidențiat prin câștigarea dreptului de proprietate intelectuală pentru tehnologia elaborată conform brevetului de invenție „Compound din cauciuc și fibre de piele și procedeu de obținere al acestuia”.

## Bibliografie

1. CIOBOTARU, V., VIȘAN, S. ș.a., "Favourable Economical Effects by Using Ecological Technologies for Finishing Leathers", în vol. International Conference "Management of Technological Change", Chania, Greece, 2003.
2. COARĂ GH., FLORESCU M., DEMETRESCU I., CIOBOTARU V., Revista Economia, nr.1, p. 33, București, Editura ASE, 2003.
3. DEMETRESCU I., POPESCU B., *Chimie și management de mediu*, București, Editura Matrix, 2002;
4. VIȘAN S., CIOBOTARU V., COARĂ GH., FLORESCU M., Revista materiale plastice, București, vol.40 (3), p. 34, 2003;
5. \*\*\* „Tehnologie de reciclare a deșeurilor proteice provenite din industria de pielărie, în aplicații industriale”, contract nr.202/2002 - 2005, program MENER;
6. \*\*\*, Environmental Science and Technology, nr. 28, p. 103, 1994;