

## PROUČAVANJE DEHROMIRANJA ŠTAVLJENE KOŽE

Industrija prerade kože proizvodi velike količine čvrstog otpatka, koji nastaje struganjem i orezivanjem hromno štavljene kože. Prerada ovih otpadaka u korisne produkte mora biti jedan od glavnih ciljeva optimizacije procesa u kožarskoj industriji, naročito ako se ima u vidu da prema zapadno-evropskom zakonodavstvu nije dozvoljeno odlaganje bilo kakvih otpadnih materija koje sadrže hrom.

Alkalnom hidrolizom kožni otpaci se mogu prevesti u kolagenske hidrolizate različitih veličina molekula. Veći stepen čistoće hidrolizata s obzirom na zaostali hrom može se postići ako se prije alkalne hidrolize štavljene otpaci podvrgnu oksidacionom tretmanu, pri čemu hrom(III) prelazi u hrom(VI). Ovaj oblik hroma nije vezan za proteine, lako se izdvaja i može biti ponovo upotrebljen. Proces se izvodi sa vodonik-peroksidom, a mehanizam dehromiranja kolagena odvija se preko formiranja perokso-hromata.

Zakoni o zaštiti životne sredine u svetu danas predstavljaju osnov, a često i ograničavajući faktor u razvoju novih i održavanju postojećih tehnologija. Daje se prednost tzv. "čistim tehnologijama" ili tehnologijama bez otpadaka (Non-waste Technologies). Ekonomska komisija UN za Evropu je još 1976. godine sponzorisała Internationalnu konferenciju o tehnologijama bez otpadaka. Napori za rešenje ovog problema se usmjeravaju u dva pravca:

– unapređivanje postojećih procesa tako da nastaje malo otpadnog materijala;

– uvođenje procesa koji bi prerađivali otpatke u korisne produkte, odnosno u sirovine za neku drugu proizvodnju.

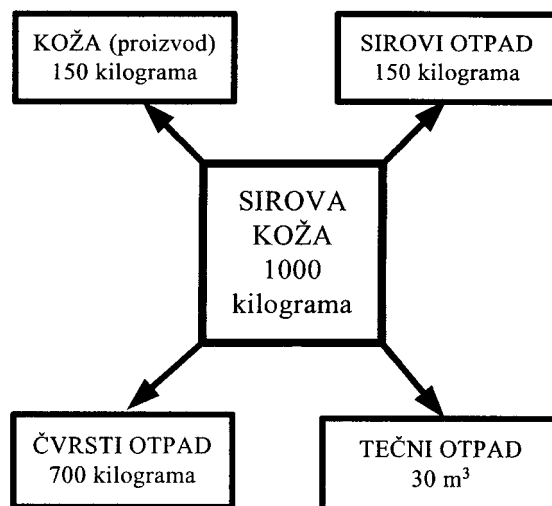
Iako se prerada kože može smatrati ekološkim procesom, zato što obrađuje otpadni produkt mesarsko-prerađivačke industrije, ipak i sama prerada sirove kože spada među najveće zagađivače okoline, jer stvara velike količine čvrstog i tečnog otpada (slika 1) [1].

Podatak iz 1996. godine kaže da se u SAD svake godine "proizvede" preko 50 000 tona čvrstog kožarskog otpatka u obliku kožne strugotine (slika 2) [2]. Naročito je štetan onaj deo otpadaka koji sadrže hrom, te evropski zakoni zabranjuju deponovanje otpadaka sa hromom [3].

Kožna strugotina, koja nastaje nakon obrade štavljene kože, sadrži preko 90% proteinske materije, uglavnom kolagena, a ostatak čine hrom(III) i sastojci koji se nisu izdvojili u prethodnim procesima obrade kože.

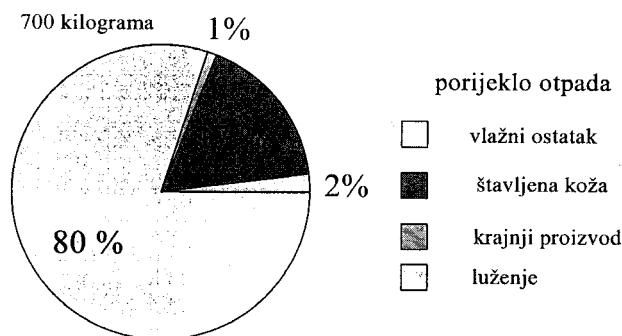
Kolagen je veoma koristan materijal i, zavisno od molske mase i stepena čistoće, našao je široku primenu. Osnovni oblici prerađevina od kožarskih otpadaka javljaju se kao veštačka đubriva [4,5], modifikovana stočna hrana [6–8], folije (creva) za industriju prerade mesa [9,10] i kao sredstvo za doštavljanje kože [11–15]. Najveća primena kolagenskih hidrolizata se odnosi na dobi-

janje različitih tipova želatina [16–20]. Kolagenski želatin ima veliku primenu u mnogim industrijama kao što su: farmaceutska, kozmetičarska, tekstilna [3,21–24]. Ima ulogu adhezivnog, učvršćivačkog, flokulacionog sredstva, formira penu, stabilizuje koloide itd. Posebna uloga



Slika 1. Prosečne količine produkata i otpadnih materija sirove kože

Figure 1. Average amounts of raw hide products and wastes



Slika 2. Čvrsti otpad od 1000 kg sirove kože

Figure 2. Solid waste from 1000 kg of raw hide

kolagena je u mikrokapsuliranju lekova, parfema, uljnih esencija i dr. [25], a za specijalne svrhe se vrši i njegova modifikacija [26,27]. Frakcije sa malom molskom masom mogu poslužiti kao osnova za dobijanje površinski aktivnih materija [28–31].

### Obrada čvrstog kožnog otpada

Da bi se iz kožne supstance dobila upotrebljiva kolagenska materija proteini se moraju razvlaknuti a makromolekuli skratiti. Za većinu namena proteinski materijal mora imati ujednačenu molekulsku strukturu i visok stepen čistoće, što se naročito odnosi na prisustvo hroma. Prema tome, obrada kožnih strugotina nakon štavljenja, koje imaju najveći udeo u čvrstom kožarskom otpatku, podrazumijeva dva procesa:

- a) uklanjanje hroma (odštavljanje),
- b) delimična razgradnja kolagena, tj. hidroliza kolagena.

Hidroliza se može izvoditi pomoću različitih agenasa, koji pri tome imaju samo katalitičku ulogu. Najčešće su to alkalije, kiseline i enzimi. Tok hidrolize kolagena, odnosno brzina reakcije zavisi od niza parametara procesa kao što su: vrsta i koncentracija katjona, odnosno anjona, temperatura, pH-vrednost, dimenzije sirovine, trajanje procesa, primena mešanja i dr.

Kolagenska materija, koja će u obliku želatina biti primenjena u nekoj od navedenih industrija ne sme sadržavati hrom, te se istraživanja prerade kožarskih otpadaka najviše odnose na potpuno uklanjanje hroma uz što kraći, odnosno jeftiniji postupak. Alkalna hidroliza štavljene kože se izvodi pod različitim uslovima, često i višekratno, da bi se prekinula veza proteinskih molekula i hroma(III), ali takav proces oštećuje kolagensku strukturu.

Oksidacioni agensi imaju mogućnost da na jednostavan način odvoje hrom od kolagenskog molekula prevodeći Cr(III) u Cr(VI). Ovaj oblik hroma potpuno gubi kompleksirajuće sposobnosti, koje su preduslov za štavno sredstvo, te se hrom može izdvojiti iz suspenzije pranjem proteinskog ostatka. Na taj način kolagenska vlakna ostaju praktično neoštećena.

Vodonik-peroksid bez drugih dodataka može se primeniti za dobijanje želatina iz neštavljene kože, pri čemu se dobije transparentan rastvor. Proces se izvodi na povišenoj temperaturi u trajanju do 24 časa [32] ili na nižoj temperaturi i do sedam dana [33].

Hromom štavljena koža, odnosno štavljene kožni otpaci zahtevaju oštrije uslove, jer se moraju izvesti dva procesa, tj. dehromiranje i delimična hidroliza kolagena. Povećanje temperature ubrzava ove procese, ali se tada mora dodati i neko sredstvo za stabilizovanje peroksida. Najčešće se u ovim slučajevima koristi formaldehid [23,24,34], a negde i natrijum-acetat [35]. Dužina trajanja kao i provođenje procesa u ponovljenim fazama [34,36] utiču na kvalitet i prinos produkta.

Primena i unapređenje ovih procesa ogleda se u što potpunijem izdvajanju hroma, koji se može pono-

vo upotrebiti u procesu štavljenja kože, kao i dobijanje što čistije i ujednačenije kolagenske mase, koja je pogodna za procese sa visokim zahtevima s obzirom na sirovinu. Istovremeno se rešava i deo problema zaštite životne sredine od štetnih otpadnih materijala.

### EKSPERIMENTALNI DEO

Suvi kožarski otpad, tzv. strugotina, koji nastaje brušenjem hromno štavljene goveđe kože na određenu debljinu, poslužio je kao uzorak za ispitivanje oksidativno-alkalne hidrolize kolagenskog materijala. Vazdušno suvi uzorak je sadržavao 69,49% kožne supstance i 4,52% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; hidromodul je bio 1:15.

Svi eksperimenti su imali dve faze, tj. fazu odštavljanja pomoću vodonik-peroksida i fazu alkalne hidrolize proteina.

Odštavljanje je izvedeno na temperaturi od 25±1°C u trajanju od jednog časa, uz variranje količine peroksida od 15%, 20% i 2x15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u odnosu na vazdušno suhu masu kožne strugotine. Kao pomoćno sredstvo za bubrenje uzorka dodavan je Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a za stabilizovanje peroksida korišteni su formaldehid i natrijum-acetat.

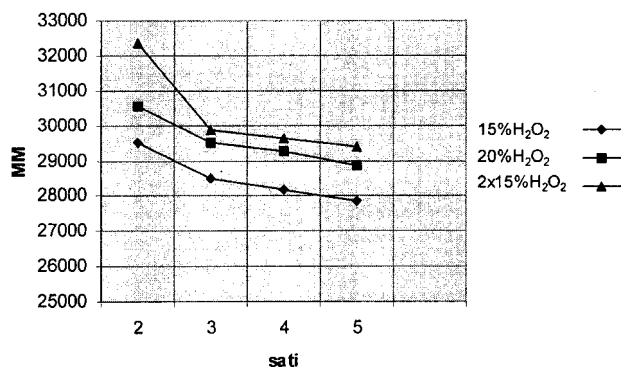
Nakon faze dehromiranja odvajanje je filtrat sa Cr<sup>6+</sup>-jonom, koji je određivan jodometrijskom titracijom, a proteinski talog je podvrgnut alkalnoj hidrolizi uz Ca(OH)<sub>2</sub>, odnosno uz MgO. Temperatura hidrolize je iznosila 50°C, a pH-vrednost 8–9. Eksperimenti hidrolize sa MgO izvedeni su uz dodatak 0,1% nejonogenog površinski aktivnog sredstva radi bolje disperzije uzorka.

Alkalni hidrolizat je filtriranjem odvojen od, uglavnom, minimalne količine zaostalog taloga, a zatim je propuštan kroz kolonu za gel-filtraciju, koja je sadržavala Sefadeks G-100 sa diametrom suvih čestica 10–40 μm. Eluat u količinama od po 3 cm<sup>3</sup> sakupljan je u testkivetama, a boja je razvijana pomoću biuretskog reagensa. Merenje intenziteta boje, odnosno apsorbancija, obavljeno je na instrumentu Pye Unicam SP6 UV Spectrophotometer.

Molske mase frakcija hidrolizata izračunate su pomoću baždarnih krive standardnog uzorka proteina, a kontrola procesa dehromiranja, tj. količina zaostalog hroma u hidrolizatu, vršena je pomoću atomske apsorpcione spektrofotometrije na uređaju AAS Unicam 966 Spectrometer.

### REZULTATI I DISKUSIJA

Kao i druge destruktivne reakcije polimera, tako i hidrolitička razgradnja kolagena daje mešavinu produkata s obzirom na veličinu molekula, tj. na molsku masu. Spektro-fotometrijskom analizom frakcija gel-filtracije hidrolizata dobija se raspodela prema količinskoj zastupljenosti frakcija približne vrednosti molskih masa. Hidroliza kolagena je uslovljena parametrima reakcije i može biti delimična ili potpuna, tj. do osnovnih aminokiselina.



Slika 3. Uticaj koncentracije vodonik-peroksida i trajanja procesa na hidrolizu kožnih otpadaka kalcijum-hidroksidom  
Figure 3. The effect of peroxide concentration and process duration on the hydrolysis of tanned leather waste by calcium hydroxide

Kod alkalne hidrolize kolagena osim temperature i pH-vrijednosti na produkt utiče i trajanje procesa kao i vrsta katjona. Ako se krene od literaturnog podatka da je prosečna masa kolagenskog makromolekula veća od 100.000, sa slike 3 se vidi da je u prvim satima procesa reakcija hidrolize nakon oksidativne obrade najbrža. Posle 2 sata brzina reakcije se smanjuje, da bi nastavak duži od 3 sata ostao bez većeg efekta. To znači da bi se za dalju depolimerizaciju kolagenskih molekula morali uvesti oštriji uslovi, što nije bio predmet našeg istraživanja.

Promjena brzine hidrolize ( $y$ ) sa vremenom ( $x$ ), koja je prikazana na slici 3, može se približno odrediti polinomom trećeg reda. Tako se dobija polinom za:

#### 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$y = -107,2 x^3 + 976 x^2 - 3179,8 x + 31823$$

sa relativnom greškom  $\delta_{rel}$ : 1,11 ÷ 3,39%;

#### 20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$y = -158,8 x^3 + 1345,5 x^2 - 3961,7 x + 33324$$

sa relativnom greškom  $\delta_{rel}$ : 0,85 ÷ 5,34%;

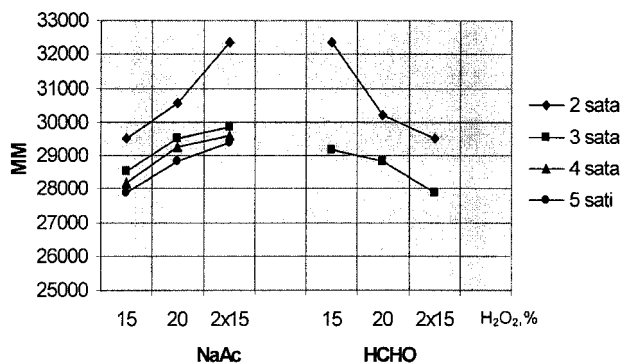
#### 2 x 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

$$y = -382,2 x^3 + 3431 x^2 - 10124 x + 39434$$

sa relativnom greškom  $\delta_{rel}$ : 0,77 ÷ 8,70%.

Dobijeni polinomi mogu se koristiti za praćenje promene brzine hidrolize u vremenu od 2 do 5 sati. Najmanje odstupanje polinoma od odgovarajuće eksperimentalne krive dobija se kod količine vodonik-peroksida od 15%.

S obzirom da je alkalna hidroliza kolagena izvedena kao druga faza, tj. nakon oksidativnog dehromiranja kožnih strugotina, na produkte hidrolize su u izvesnoj meri uticali i uslovi, koji su varirani u prvoj fazi procesa. Kao sredstva za stabilizovanje peroksida upotrebljeni su natrijum-acetat i formaldehid.



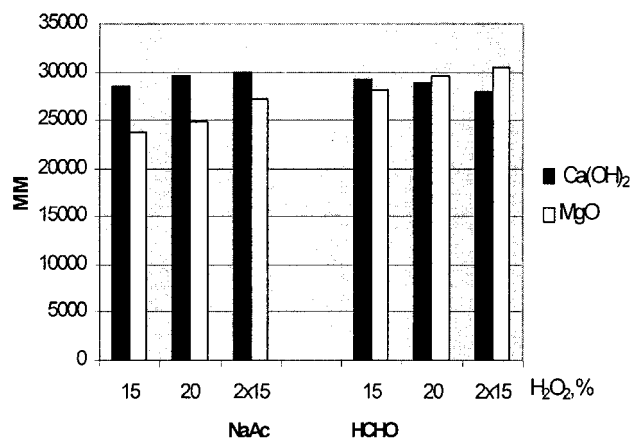
Slika 4. Uticaj sredstava za stabilizovanje vodonik-peroksida na molsku masu frakcija kolagena  
Figure 4. The effect of peroxide stabilizers on the collagen fraction molar mass

Povećana količina vodonik-peroksida u prisustvu formaldehida (slika 4) deluje u skladu sa prethodnim konstatacijama o uticaju vremena hidrolize na veličinu molske mase. Međutim, u slučaju natrijum-acetata kao stabilizatora peroksida rezultati se odlikuju blagim porastom frakcija sa većim molskim masama. To bi moglo značiti da ovi uslovi omogućuju izvesnu peptizaciju, koja je kod veće količine peroksida izraženija u početku (2 sata), a sa dužim trajanjem (do 5 sati) hidroliza se nastavlja uobičajenim tokom.

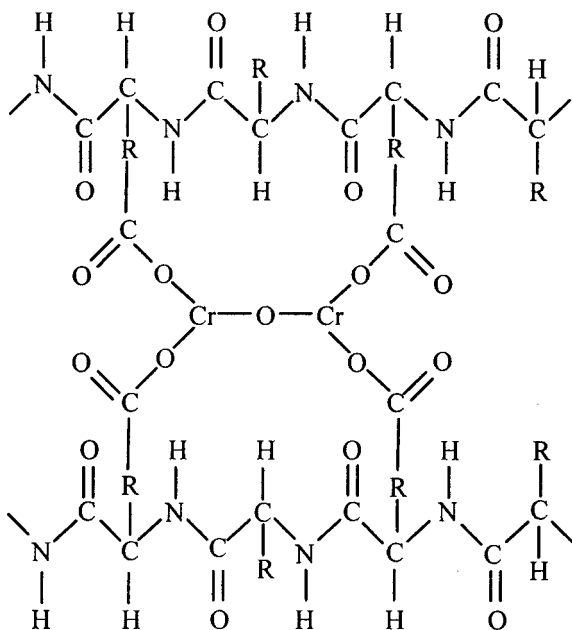
Dejstvo stabilizatora peroksida identično se odražava na rezultate naknadne alkalne hidrolize, bilo da je ona izvedena sa Ca(OH)<sub>2</sub> ili sa MgO (slika 5).

#### Proces dehromiranja

Za štavljenje kože koriste se soli trovalentnog hroma. Ovaj oblik hroma ima mogućnost formiranja različitih kompleksnih oblika. Svi Cr(III)-kompleksi imaju koordinativni broj 6 i, kao posledicu d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-hibridizacije, oktaedarsku prostornu strukturu. Ova osobina trovalentnog hroma čini ga najboljim mineralnim štavnim sred-



Slika 5. Uticaj vrste katjona i stabilizatora u oksidativno-alkalnoj hidrolizi na molsku masu frakcija kolagena  
Figure 5. The effect of cation type and stabilizer in the oxidative-alkaline hydrolysis on the collagen fraction molar mass



Slika 6. Šematski prikaz hromno štavljenih kolagenskih makromolekula

Figure 6. Schematic view of chromium-tanned collagen macromolecules

stvom, jer veliki molekuli kompleksnih Cr-jedinjenja imaju sposobnost međusobnog povezivanja kondenzovanjem, što ih još više ukрупnjuje. Hromni kompleksi ulaze u kolagensku strukturu i dovoljno razmiču makromolekule (slika 6) tako da oni ne mogu između sebe uspostaviti veze, koje bi dovele do grčenja, tj. do skupljanja kože pri sušenju ili na višim temperaturama.

Proces hidrolize štavljene kože u alkalnoj sredini odvaja hrom od kolagena kidanjem njihovih veza, ali su uslovi takvi da se vrši i depolimerizacija proteina, koja može ići i do totalne destrukcije. Za kolagen, koji se prevodi u želatinski oblik, bitno je da se zadrži vlaknasta struktura, a to bi se moglo postići ako se pre alkalne obrade izvrši dehromiranje.

Koristeći osobinu hroma da lako menja valentna stanja dehromiranje se može izvesti njegovom oksidacijom do  $Cr^{6+}$ , pri čemu on gubi kompleksirajuće osobine i odvaja se od proteinskih molekula.

Kako se vidi iz rezultata dehromiranja (tabela 1) ova reakcija sa vodonik-peroksidom je veoma efikasna,

Tabela 1. Količina zaostalog hroma u kolagenskom hidrolizatu (%  $Cr_2O_3$  u odnosu na početni iznos)

Table 1. The quantity of residual chromium in the collagen hydrolyzate (%  $Cr_2O_3$  with respect to the initial amount)

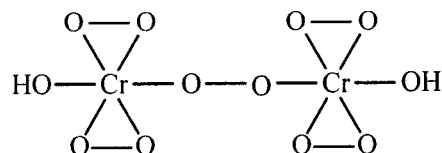
	$H_2O_2$		
	15%	20%	2x15%
$Ca(OH)_2$	25,1	16,8	13,2
MgO	2,90	2,88	1,11

• 3 sata, 50°C • 3 hours, 50°C

a razlog za to leži u formiranju perokso-hromata, koji imaju veliki oksidacioni potencijal i nestabilni su.

Mehanizam ove reakcije, prema J. Cot-u [3], zasniva se na tome da se perokso-hromati generišu *in situ* u toku procesa oksidacije Cr(III) u Cr(VI) akcijom nekog peroksida ( $H_2O_2$ ,  $Na_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$  i dr.). Zavisno od vrste perokso-hromata oni reaguju kao akceleratori ili kao katalizatori hidrolize, a i sami uzrokuju delimičnu topohe-mijsku hidrolizu između ili unutar kolagenskih vlakana. Zbog toga "će naredni proces alkalne hidrolize biti obavljen za kraće vreme, što će doprineti očuvanju vlaknaste strukture kolagena.

Ovi perokso-hromati imaju 2,5 perokso-grupa po jednom Cr-atomu i predstavljaju visokoaktivne oksidanse, koji u suvom stanju mogu eksplodirati. Prema tome, perkiselina hroma bi mogla imati sljedeću strukturnu formulu [37]:



U vodenom rastvoru su sva peroksidna jedinjenja hroma nestabilna i brzo se razlažu izdvajajući kiseonik i formirajući jone  $CrO_4^-$  (u alkalnoj sredini) ili  $Cr_3^+$  (u kiselolj sredini). Izdvojeni kiseonik će u ovom slučaju, imati pozitivan efekat zbog reakcija sa obojenim materijama u hidrolizatu, tako da su dobijeni želatinozni produkti svetle boje.

Naši eksperimenti pokazuju da je u ovom procesu uticaj vrste katjona u naknadnoj hidrolizi kolagena veoma značajan. Hidroliza uz MgO uspeva odstraniti i do 99% od početne količine hroma u kožnoj strugotini, dok je sa kalcijum-hidroksidom najveći stepen uklanjanja hroma oko 87%.

## ZAKLJUČAK

Dehromiranje i hidroliza štavljenih kožnih otpadaka – strugotine, izvedeni su u dvofaznom postupku.

Ponovljena faza oksidacije Cr(III) u Cr(VI) pomoću vodonik-peroksida dovoljna je za skoro potpuno dehromiranje kožne strugotine.

U fazi alkalne hidrolize kolagena magnezijum daje bolje rezultate od kalcijum-jona.

Pri navedenim uslovima eksperimenata molske mase frakcija kolagena su prilično ujednačene.

Alkalna hidroliza makromolekula kolagena uz prisustvo vodonik-peroksida se može približno opisati polinomom trećeg reda, pri čemu relativna greška ne prelazi 9%.

## LITERATURA

- [1] A. Puntener, J. Am. Leather Chem. Assoc., **90** (1995) 206
- [2] G. Stockman, J. Am. Leather Chem. Assoc., **91** (1996) 190

- [3] J. Cot, A.M. Manich, A. Marsal, M. Fort, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **94** (1999) 115
- [4] M.A. Idnani, Indian patent 106,175 (1968)
- [5] M. Adhikari, D.G. Dastidar, Indian patent 144,092 (1978)
- [6] N.A. Timohin, *Kozh. – Obuv. Prom. – st'*, **16** (1974) 42
- [7] L.I. Grishilo, G.V. Livyj, A.G. Hripin, I.C. Lesechenko, G.G. Karpuhin, *Kozh. – Obuv. Prom. – st'*, **19** (1977) 40
- [8] C.C. Catera, C.A. Greco, M.D. Giusti, P. Bareciratua, *Leder*, **45** (1994) 265
- [9] N.I. Burke, Can. patent 1,032,398 (1978)
- [10] M.M. Taylor, C.K. Lin, N. Latona, W.N. Marmer, E.M. Brown, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **97** (2002) 225
- [11] G. Manzo, G. Pedele, *Leder*, **45** (1994) 142
- [12] J. Sagala, *Leder*, **47** (1996) 102
- [13] W. Chen, P.H. Cooke, G.L. DiMaio, M.M. Taylor, E.M. Brown, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **96** (2001) 262
- [14] J. Munoz, M. Moldonado, A. Rangl, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **97** (2002) 83
- [15] J. Kupec, M. Dvorackava, S. Rudlova, J. Ruzicka, K. Kolo-maznik, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **97** (2002) 349
- [16] J. Rosmus, J. Mark, O. Vancikova, Z. Deyl, Czech patent, 134,099 (1967)
- [17] L. Oudem, Swiss patent, 595,430 (1978)
- [18] G. Manzo, P. Rugeri, *Chim. Ind. (Milan)*, **74** (1992) 393
- [19] E.M. Brown, C.J. Thompson, M.M. Taylor, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **89** (1994) 215
- [20] M.M. Taylor, E.J. Diefendorf, W.N. Marmer, E.M. Brown, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **89** (1994) 221
- [21] P. Burov, *Kozh. – Obuv. Prom. – st'*, **16** (1975) 21
- [22] G. Hebestreit, *leder*, **47** (1996) 122
- [23] P. Celma, L.F. Cabeza, X. Ases, J. Cot, A. Manich, *Afinidad*, **50** (1993) 286
- [24] P. Celma, L.F. Cabeza, X. Ases, J. Cot, A. Manich, *AQEIC Pol. Tech.*, **44** (1993) 154
- [25] L.F. Cabeza, M.M. Taylor, E.M. Brown, W.N. Marmer, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **94** (1999) 182
- [26] M.D. Bucevschi, G. Chirita, M. Colt, M. Chirita, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **94** (1999) 89
- [27] M.M. Taylor, L.F. Cabeza, E.M. Brown, W.N. Marmer, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **94** (1999) 171
- [28] I.M. Ozdrovskaja, L.K. Gure'va, *Vish. L'viv. Politekh. Inst.*, **95** (1975) 84"
- [29] M.M. Chakrabarty, A.K. Basu, A.K. Samanta, A.K. Ghorai, *J. Ind. Chem. Soc.*, **56** (1979) 885
- [30] K. Narasimhan, P.K. Sehgal, K.T. Joseph, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **75** (1980) 211
- [31] K. Antos, E. Markusovska, P. Hodul, *Kozarstvi*, **30** (1980) 12
- [32] T.H. Donnelly, R.S. McGinnis, US patent, **4**, 043,996 (1977)
- [33] V.D. Vera, E. Gratacos, J. Cot, *AQEIC Bol. Tech.*, **29** (1978) 65
- [34] P. Celma, L.F. Cabeza, X. Serrat, J. Cot, A. Manich, *AQEIC Bol. Tech.* **46** (1995) 9
- [35] J. Cot, E. Gratacos, *AQEIC Bol. Tech.*, **26** (1975) 353
- [36] J. Siska, Czech Rep. C.Z. patent, 278,918 (1994)
- [37] B.V. Nekrasov, *Opta hemija*, Naučna knjiga, Beograd, 1976, p. 253

## SUMMARY

### STUDY OF THE DECHROMING OF TANNED LEATHER WASTES

(Scientific paper)

Tatjana Botić, Nadežda Ilišković, Dijana Drijača  
Faculty of Technology, Banja Luka

According to European legislation, it is not possible to dump any chromium-containing waste in Europe. The minimization of wastes is a key element in that strategy. It involves the application of clean technologies: low and non-waste technologies.

The tanning industry generates substantial quantities of chromium-containing solid waste in the form of shavings and trimmings. The recycling and reuse of those wastes must be the primary target in optimizing processes of the leather industry.

The problem is in a satisfying chromium separation from collagen fibres. Common hydrolysis processes—alkaline or acidic—give gelatines containing residual chromium (III). By using an oxidation agent (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) before alkaline hydrolysis, it was demonstrated that chromium from chromium-containing leather wastes can be almost fully recovered by the previous oxidation of Cr(III) to Cr(VI). This chromium can be reused in the tanning process. That would represent an economic saving. The best result of the dechroming process was a gelatine hydrolyzate with only 1.11%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in respect to the initial amount.

Key words: Leather wastes • Dechroming process • Oxidative hydrolysis • Gelatine •  
Ključne riječi: Kožarski otpaci • Proces dehromiranja • Oksidativna hidroliza • Želatin •