

TATJANA BOTIĆ
NADEŽDA ILIŠKOVIĆ

Tehnološki fakultet Banja Luka,
Republika Srpska

NAUČNI RAD

66.094.941+675.08:675.015.4

HIDROLIZA ŠTAVLJENIH OTPADAKA U BAZNIM, KISELIM I OKSIDATIVNIM USLOVIMA

*Procesi kožarsko–prerađivačke industrije praćeni su velikom kolićinom različito-
tog otpada. Najveći dio ćvrstog otpada ima kolagensku osnovu i nastaje u pro-
cesu dorade štavljenog proizvoda. Kvalitetna kolagenska supstanca dobijena
iz otpadaka kožarske industrije ima veoma veliku primjenu kao pomoćni mate-
rijal u mnogim prerađivaćkim industrijama.*

*Osnovni naćin prerade kolagena je njegova hidroliza, tj. skraćenje polipepti-
dnih lanaca. Cijl ovog rada je bio da se ispita dejstvo sledećih parametara na
tok hidrolize kolagena: vrsta i kolićina reagensa, temperatura, pH–vrijednost
sredine, dućina trajanja procesa, dimenzije uzorka.*

*Promjena molske mase je praćena UV–spektroskopijom, a posebna paćnja je
usmjerena na dehromiranje kolagenskih hidrolizata.*

Kožarsko–prerađivaćka industrija spada u ekoloćki problematićne procese, jer preko 70% ulazne sirovine prelazi u ćvrsti otpad, uz nećto tećnog otpada. Prisustvo zagađujućih materija u ćivotnoj okolini se zakonski ogranićava ili popuno sprjećava. Zato su procesi prikupljanja otpadnih materijala iz tehnoloćkih procesa i njihovo korićenje kao sirovine za neku drugu produkciju od izuzetnog ekonomskog i ekoloćkog znaćaja.

Najveća kolićina ćvrstih otpadaka kožarske industrije ima kolagensku osnovu i nastaje u procesu dorade štavljenog i neštavljenog proizvoda. Osnovni naćin prerade kolagena bilo koje vrste je njegova hidroliza. Od osobina dobijenog hidrolizata, s obzirom na njegovu frakcionu sliku, zavisi primjena u praksi.

Cij ovog rada je bio ispitati uticaj kljućnih parametara (vrsta katjona, odnosno anjona, temperatura, pH–vrijednost sredine, naćin mijećanja, vrijeme trajanja procesa, dimenzije uzorka) na tok hidrolize kolagena i ustanoviti one koji će dati kvalitetne i ujednaćene frakcije polipeptida, koji bi mogli biti primjenjeni kao osnova za dobijanje novih proizvoda.

Kolagen je veoma koristan materijal koji je naćao ćiroku primjenu u praksi naroćito za dobijanje razlićnih tipova želatina [1–5], ali i u drugim industrijama kao ćto su farmaceutska, kozmetićka, tekstilna [5–10], industrija vjećaćkih đubriva [11, 12], industrija modifikovane stoćne hrane [13–15], za dobijanje PAM [16–19], za dobijanje folije (crijeva) za industriju prerade mesa [12, 13] i kao sredstvo za doćtavljivanje koće [20–24].

EKSPERIMENTALNI DIO

Kao sirovina, tj. uzorak za ovo istraćivanje poslućio je ćvrsti koćni otpadak, tzv. "strugotina", iz fabrike "Proleks" Kotor Varoć. Strugotina je nastala brućenjem ćtav-

ljene govede koće na odrećenu debljinu. Vazdućno suvi uzorak je sadržavao 69,49% koćne supstance i 4,52% Cr₂O₃.

Da bi se iz hromno štavljene koćne strugotine dobio upotrebljiv kolagenski materijal ujednaćene molekulske strukture i visokog stepena ćistoće moraju se provesti dva procesa:

- uklanjanje hroma (dehromiranje),
- hidroliza kolagena.

Hidroliza, odnosno razgradnja kolagena moće se izvoditi pomoću razlićnih agenasa, koji pri tom imaju samo katalitićku ulogu, a tok i brzina hidrolize zavise od uslova pri kojima se ona izvodi.

U ovom istraćivanju su praćeni rezultati hidrolize otpadaka kolagenske materije kroz tri osnovne grupe postupaka – alkalna, oksidativna i kisela hidroliza – uz brojne kombinacije pomenutih parametara procesa. Dimenzije uzorka koćne strugotine, hidromodul 1:15 i naćin mijećanja su parametri koji su bili identićni bez obzira o kojoj vrsti hidrolize se radi.

Alkalna hidroliza kolagenskih otpadaka

Alkalna hidroliza ima najveću zastupljenost u praksi, jeftina je i nije korozivna. Namjena proteinskog proizvoda diktira izbor alkalnog agenasa koji će biti upotrijebljen u procesu hidrolize koćne strugotine. U cilju kontrolisanog dobijanja hidroliziranog proteinskog proizvoda uraćeni su eksperimenti sa sledećim alkalijama – NaOH, KOH, Ca(OH)₂ i MgO. Koncentracije rastvora alkalija su bile 0,5%, 0,8% i 1,0% u odnosu na masu vazdućno suve strugotine, a tretmani su voćeni u trajanja 2 i 3 sata na temperaturi 50°C.

Oksidativna hidroliza kolagena

Eksperiment je izveden u dvije faze. U prvom dijelu eksperimenta je obavljen proces oćstavljivanja hromne koćne strugotine pomoću vodonik–peroksida kao oksidativnog agenasa u alkalnoj sredini. Koncentracija vodonik–peroksida u odnosu na masu vazdućno suve strugotine je imala vrijednosti: 15%, 20% i 2x15% (dvo-

Rad je saopćten na VI Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, 21–22. oktobar 2005.

Adresa autora: T. Botić, Tehnoloćki fakultet Banja Luka, Republika Srpska

Rad primljen: Septembar 12, 2005

Rad prihvaćen: Januar 10, 2005

kratna obrada). U drugoj fazi, nakon oksidativnog dehromiranja, strugotina je hidrolizirana sa 15% Ca(OH)_2 , odnosno sa 6% MgO u odnosu na masu vazdušno suve strugotine na temperaturi 50°C . Ispitan je uticaj dužine trajanja procesa hidrolize (2, 3, 4 i 5 sati) i vrste stabilizatora vodonik-peroksida na rezultat hidrolize. Kao stabilizatori vodonik-peroksida primjenjeni su natrijum-acetat, odnosno formaldehid.

Kiselinska hidroliza kolagena

Ukoliko su u koži ili u kožnim otpacima prisutne masnoće, zbog njihove nepoželjne saponifikacije u alkalnoj sredini podesnija je kiselinska hidroliza proteina. Eksperiment je izveden sa dvije mineralne (sumporna i hlorovodonična, 5%-tni rastvor) i dvije organske (oksalna i limunska, 7%-tni rastvor) kiseline. U ovoj seriji eksperimenata, osim vrste kiseline, varirani su sledeći parametri: temperatura ($50, 60, 80$ i 100°C) i dužina procesa hidrolize (2 i 3 sata).

Kao i druge destruktivne reakcije polimera, tako i hidrolitička razgradnja kolagena daje mješavinu produkata s obzirom na veličinu molekula. Efekat dejstva katalizatora i drugih parametara procesa je praćen snimanjem raspodjele frakcija molekula kolagena prema njihovoj veličini gel-filtracijom. Hidrolizati su filtrirani, ohlađeni i propušteni kroz kolonu za gel-filtraciju, koja je sadržavala Sefadeks G-100 sa dijametrom suvih čestica $10-40 \mu\text{m}$. Eluat je u količinama od po 3 mL sakupljan u test-kivetama i razvijana je boja metodom biuretskog reagensa. Mjerenje intenziteta boje, odnosno apsorbancija, obavljeno je na instrumentu Pye Unicam SP6 UV Spectrophotometer. Molske mase frakcija hidrolizata izračunate su pomoću baždarne krive standardnog uzorka proteina.

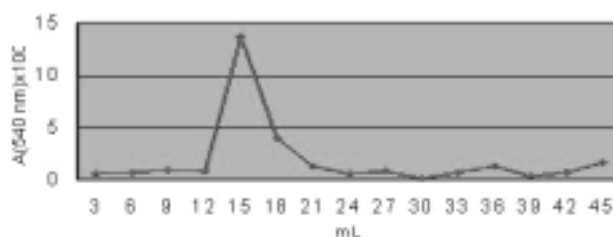
Stepen uklanjanja hroma u hidrolizatu je praćen na atomskom apsorbicijom spektrophotometru AAS Unicam 966 Spectrometer.

REZULTATI I DISKUSIJA

Hidrolitičkom razgradnjom kolagena nastaju hidrolizati širokog spektra raspodjele molskih masa. Spektrofotometrijskom analizom frakcija gel-filtracije hidrolizata dobija se raspodjela prema količinskoj zastupljenosti frakcija približne vrijednosti molskih masa, M_w . Eluacioni dijagram sadrži u sebi podatke o kvalitetu i kvantitetu ispitivanih jedinjenja i u većini slučajeva se javlja karakterističan pik. Primjer jednog eluacionog dijagrama dat je na slici 1.

Alkalna hidroliza kolagena

Kod alkalne hidrolize kolagena ispitan je uticaj vrste i koncentracije alkalnog agensa i dužine trajanja procesa hidrolize na stepen hidrolitičke razgradnje. Krive promjene molskih masa frakcija kolagena, prikazane na slici 2, pokazuju kako veliki uticaj na hidrolitičku razgradnju ima vrsta katjona. Sa porastom koncentracije hi-



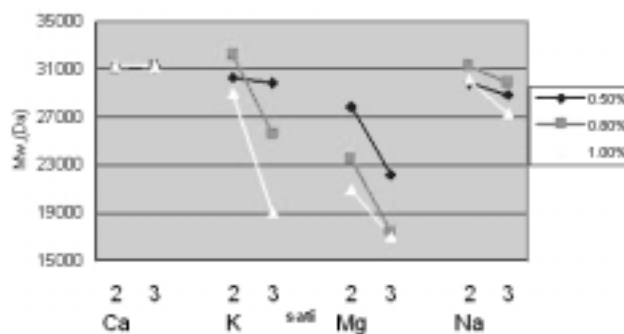
Slika 1. Kriva eluiranja kolagenskog hidrolizata (1,0% Ca(OH)_2 , 50°C , 2 sata)

Figure 1. Elution curve of the collagen hydrolysate (1,0% Ca(OH)_2 , 50°C , 2 hours)

droksida od 0,5% do 1,0% u odnosu na vazdušno suhu masu kožne strugotine kod kalijum hidroksida i magnezijum oksida molska masa kolagena se smanjuje mnogo više pri istom trajanju procesa nego sa kalcijum-hidroksidom ili sa natrijum hidroksidom. Razlika je još više izražena ako proces hidrolize traje duže (3 sata). Najveće promjene molske mase uočavaju se sa magnezijum-oksidom, a najmanje sa kalcijum hidroksidom.

Iz dobijenih rezultata eksperimenata hidrolize kolagenskog otpatka može se zaključiti da veliki uticaj na molsku masu kolagena ima vrsta katjona, dok se dužina trajanja procesa hidrolize kolagena odražava više ili manje na molsku masu kolagena, zavisno od vrste katjona.

Prema literaturnim podacima [25], proteinski proizvodi, izolovani alkalnom hidrolizom hromno štavljene kožne strugotine, imaju veoma dobre funkcionalne osobine kao što su: sposobnost obrazovanja gelova i formiranja emulzija, pjenušanje, sposobnost apsorpcije vode i ulja, što daje veliku mogućnost njihove primjene.

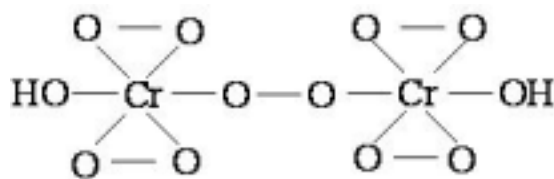


Slika 2. Uticaj ispitivanih metalnih hidroksida na hidrolitičku razgradnju kožne supstance, $T = 50^\circ\text{C}$

Figure 2. Influence of the studied metal hydroxides on the hydrolytic degradation of leather substance, $T = 50^\circ\text{C}$

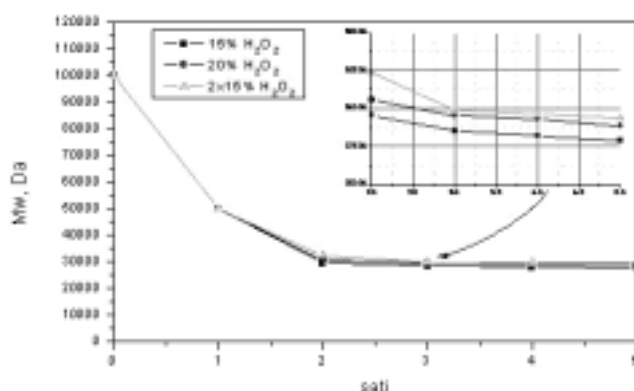
Oksidativna hidroliza kolagena

U ovoj seriji eksperimenata, dehromiranje štavljениh kožnih otpadaka se olakšava pomoću vodonik-peroksida koji u alkalnoj sredini prevodi Cr(III) preko perokso-hromata u Cr(VI) , čime hrom gubi svoje kompleksirajuće osobine i lako se odvajava od proteinskog dijela.



Peroksohromat

Ako se krene od literaturnih podataka da je prosječna molekularna masa kolagenskog makromolekula veća od 100.000 [26] onda se iz slike 3 vidi da je u prvim satima procesa reakcija hidrolize nakon oksidativne obrade najbrža. Poslije dva sata brzina reakcije se smanjuje, a nastavak od tri sata nema značajnog efekta.



Slika 3. Uticaj trajanja procesa na hidrolizu kožnih otpadaka sa kalcijum-hidroksidom

Figure 3. The influence of process duration on the hydrolysis of tanned leather wastes with calcium hydroxide

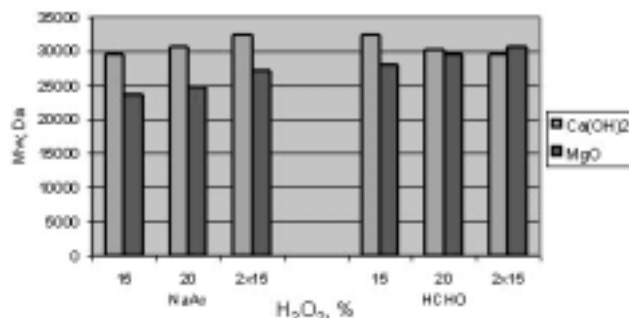
Sa slike 4 može se vidjeti da se dejstvo stabilizatora peroksida, natrijum-acetata i formaldehida, identično odražava na rezultate naknadne alkalne obrade, bilo da je izvedena sa kalcijum-hidroksidom ili magnezijum-oksidiom.

Kontrola procesa dehromiranja, tj. količina zaostalog hroma u hidrolizatu, izvršena je pomoću atomske apsorpcione spektrofotometrije. Rezultati mjerenja, prikazani u tabeli 1, pokazali su da kod procesa hidrolize kožne strugotine sa magnezijum oksidom, uvođenjem faze oksidacije sa vodonik-peroksidom, efekat uklanjanja hroma znatno raste i dostiže vrijednost preko 98% u odnosu na početnu količinu hroma.

Tabela 1. Količina zaostalog hroma u kolagenskom hidrolizatu (% Cr₂O₃ u odnosu na početni iznos)

Table 1. The amount of residual chromium in the collagen hydrolysate (% Cr₂O₃ in regard to the initial amount)

Stabilizator peroksida	CH ₃ COONa			HCHO		
	15	20	2x15	15	20	2x15
H ₂ O ₂ , %	15	20	2x15	15	20	2x15
Ca(OH) ₂	25.10	16.81	13.20	25.22	21.90	24.56
MgO	2.90	2.88	1.11	8.18	1.33	4.42



Slika 4. Uticaj vrste katjona i stabilizatora u oksidativno-alkalnoj hidrolizi na molekularnu masu frakcija kolagena

Figure 4. The influence of cation and stabilizer type in oxidative-alkaline hydrolysis on the collagen fraction molar mass

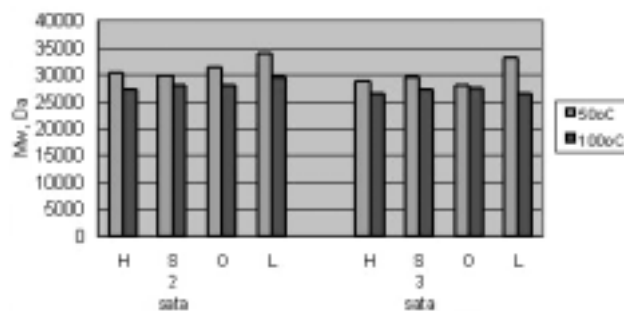
U ovom ispitivanju je potvrđen značaj vrste katjona u hidrolizi kolagena. Hidroliza sa magnezijum oksidom uspijeva odstraniti i do 99% od početne količine hroma, dok je sa kalcijum hidroksidom najveći stepen uklanjanja hroma oko 87%.

Kolagen oslobođen od hroma je podesan za pripremu stočne hrane, kao i za kozmetičku i farmaceutsku industriju.

Kiselna hidroliza kolagena

Zavisnost kiselinske hidrolize od temperature prema molekulskim masama frakcija koje su najviše zastupljene u hidrolizatima je predstavljena na slikama 5 i 6.

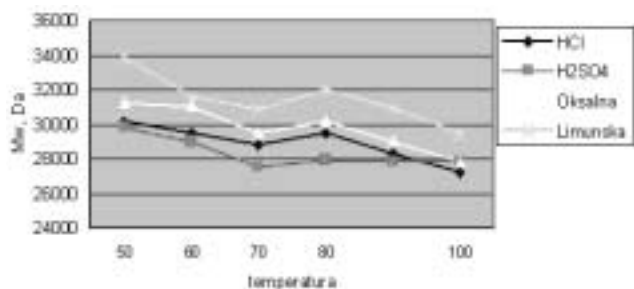
Sa slike 5 je vidljivo da je reakcija kiselinske hidrolize veoma brza, jer već nakon 2 sata molekularna masa frakcija kolagena ne prelazi 34.000 daltona. Produženo vrijeme reakcije na tri sata nije imalo većeg efekta. Mineralne kiseline imaju nešto jače hidrolitičko dejstvo na kožu od organskih kiselina.



Slika 5. Uticaj temperature i vremena na kiselinsku hidrolizu kožnih otpadaka H-HCl; S-H₂SO₄; O-C₂H₂O₄; L-C₆H₈O₇

Figure 5. The influence of temperature and time on the acid hydrolysis of tanned leather wastes, H-HCl; S-H₂SO₄; O-C₂H₂O₄; L-C₆H₈O₇

Na slici 6 može se uočiti da se u svim eksperimentima hidrolize kože na 80°C pojavljuje izvjestan porast molekulskih masa. To bi moglo značiti da ovi uslovi pogoduju ponovnoj peptizaciji. Molekularne mase frakcija koje su najviše zastupljene u hidrolizatima kreću se od 27.000 do 34.000 daltona. Ovakve veličine molekula kolagena u praksi su pogodnije za dobijanje čistog želatina.



Slika 6. Uticaj vrste kiseline i temperature procesa na hidrolizu kožnih otpadaka (2 sata)

Figure 6. The influence of acid type and process temperature on the hydrolysis of tanned leather wastes (2 hours)

ZAKLJUČCI

- Na alkalnu hidrolizu kolagena veliki uticaj ima vrsta primijenjenog katjona.
- Najveće smanjenje molske mase kolagena kod alkalne hidrolize postiže se sa Mg-oksidiom, a najmanje Ca-hidroksidom.
- U slučaju oksidativno-alkalne hidrolize magnezijum daje bolje rezultate od kalcijum-jona.
- Ponovljena faza oksidacije Cr(III) u Cr(VI) pomoću vodonik-peroksida dovoljna je za skoro potpuno dechromiranje kožne strugotine.
- U slučaju kiselinske hidrolize kolagena reakcija je najbrža u prva dva sata, tako da produženje trajanja procesa hidrolize ne daje bitne promjene u vrijednosti molskih masa dobijenih frakcija.
- Mineralne kiseline imaju nešto jače hidrolitičko dejstvo na kožu od organskih kiselina pri istim uslovima.

LITERATURA

- [1] J. Rosmus, J. Mark, O. Vancikova, Z Deyl, Czech patent, 134,099 (1967)
- [2] L. Oudem, Swiss patent, 595,430 (1978)

SUMMARY

HYDROLYSIS OF TANNED LEATHER WASTES UNDER ALKALINE, ACIDIC AND OXIDATIVE CONDITIONS

(Scientific paper)

Tatjana Botić, Nadežda Ilišković
Faculty of Technology Banja Luka, Republica Srpska

Different wastes in large quantities are the outcome or the by-product of processes in the tanning industry. The largest part of solid wastes is collagen based and obtained in the reprocessing steps of tanned and non-tanned products. The quality collagen substance obtained from wastes of the leather industry used as a supporting material in many reprocessing industries.

Hydrolysis is the basic step of collagen processing, namely the shortening of its polypeptide chain. The main goal of this investigation was to examine the influence of the following parameters on the extent of collagen hydrolysis: type and quantity of reagent used for hydrolysis, temperature of hydrolysis, pH, duration of hydrolysis as well as the dimensions of the "shavings" samples.

The change of molar mass during hydrolysis was monitored by UV-spectroscopy. Special attention was paid to the dechroming process of the collagen hydrolysate.

Key words: Tanned leather • Wastes • Kolagen • Hydrolysis •

Ključne reči: Koža • Štavljenje • Otpadak • Kolagen • Hidroliza •

- [3] G. Manzo, P. Rugeri, Chim. Ind. (Milan), **74** (1992) 393
- [4] E.M. Brown, C.J. Thompson, M.M. Taylor, J. Am. Leather Chem. Assoc., **89** (1994) 215
- [5] M.M. Taylor, E.J. Diefendorf, W.N. Marmer, E.M. Brown, J. Am. Leather Chem. Assoc., **89** (1994) 221
- [6] J. Cot, A.M. Manich, A. Marsal, M. Fort, J. Am. Leather Chem. Assoc., **94** (1999) 115
- [7] P. Burov, Kozh. Obuv. prom., **16** (1975) 21
- [8] G. Hebestreit, Leder, **47** (1996) 122
- [9] P. Celma, L.F. Cabeza, X. Ases, J. Cot, A. Manich, Afinidad, **50** (1993) 286
- [10] P. Celma, L.F. Cabeza, X. Ases, J. Cot, A. Manich, AQEIC Pol. Tech., **44** (1993) 154
- [11] M.A. Ildnani, Indian patent 106,175 (1968)
- [12] M. Adhikari, D.G. Dastidar, Indian patent 144,092 (1978)
- [13] N.A. Timohin, Kozh. Obuv. prom., **16** (1974) 42
- [14] L.I. Grishilo, G.V. Livyj, A.G. Hripin, I.C. Lesechenko, G.G. Karpuhin, Kozh. Obuv. Prom., **19** (1977) 40
- [15] C.C. Catera, C.A. Greco, M.D. Giusti, P. Bareciratua, Leder, **45** (1994) 265
- [16] I.M. Ozdrovskaja, L.K. Gure'va, Vish. L'viv. Politekh. inst., **95** (1975) 84
- [17] M.M. Chakrabarty, A.K. Basu, A.K. Samanta, A.K. Ghorai, J. Ind. Chem. Soc., **56** (1979) 885
- [18] K. Narasimhan, P.K. Sehgal, K.T. Joseph, J. Am. Leather Chem. Assoc., **75** (1980) 211
- [19] K. Antos, E. Markusovska, PHodul, Kozarstvi, **30** (1980) 211
- [20] G. Manzo, G. Pedele, Leder, **45** (1994) 142
- [21] J. Segala, Leder, **47** (1996) 102
- [22] W. Chen, P.H. Cooke, G.L. DiMaio, M.M. Taylor, E.M. Brown, J. Am. Leather Chem. Assoc., **96** (2001) 262
- [23] J. Munzo, M. Moldonado, A. Rangl, J. Am. Leather Chem. Assoc., **97** (2002) 83
- [24] J. Kupec, M. Dvorackava, S. Rudlova, J. Ruzicka, K. Kolomaynik, J. Am. Leather Chem. Assoc., **97** (2002) 349
- [25] M.M. Taylor, L.F. Cabeza, W.N. Marmer, E.M. Brown, J. Am. Leather Chem. Assoc., **93** (1998) 40
- [26] E.M. Brown, M.M. Taylor, W.N. Marmer, J. Am. Leather Chem. Assoc., **91** (1996) 270