

## **KORELACIJA IZMEĐU BILJNIH I MINERALNIH ŠTAVILA CORELATION BETWEEN HERBAL AND MINERAL TANS**

**Doc. dr. sci. Šefkija Botonjić, Fakultet za metalurgiju i materijale Univerziteta u Zenici**

**Merima Haseljić, dipl. ing. hemijske tehnologije**

**Kategorizacija rada:** Stručni rad

### **SAŽETAK**

*Laboratorijska istraživanja provedena su u cilju utvrđivanja korelacije glavnih fizičko-mehaničkih svojstava gotove kože koje u procesu proizvodnje koriste kako mineralna tako i biljna štavila. Opće je poznato, da upotreba biljnih štavila u procesu proizvodnje kože ima svoju opravdanost sa stanovišta zaštite životne sredine i očuvanja zdravlja. Eksperimentalni dio obavljen je u fabrici za proizvodnju kože "Prevent Leather Visoko". Dobiveni rezultati potvrđuju da ne postoji bitna razlika u fizičko-mehaničkim svojstvima gotove kože u primjeni biljnih i mineralnih štavila.*

**Ključne riječi:** koža, štavljenje, biljna štavila, mineralna štavila

### **ABSTRACT**

*Some laboratory enquire has been made on relating correlation main physical-mechanical characteristics of prepared leather where in producing process use mineral as well as herbal tans. It's well known that use of herbal tans in producing leather has justification in aspect of environment protection issues and health protection. Experimental part has been conducted in leather factory "Prevent Leather Visoko". Gained results can confirm that there is no essential difference in physical-mechanical characteristics of prepared leather where in producing process use herbal as well as mineral tans.*

**Keywords:** leather, tan, herbal tan, mineral tan

### **1. UVOD**

Osnovnu sirovinu za kožarsku industriju predstavljaju kože domaćih životinja od kojih su kod nas najvažnije: goveđa i teleća koža, zatim konjska, ovčija, jagnjeća, kozja i svinjska koža. U daljoj podjeli goveđa, teleća i konjska koža ubrajaju se u krupnu, a sve ostale se svrstavaju u sitnu kožu. Goveđa i teleća koža imaju jako široku, tako reći svestranu primjenu, mada ima koža drugih životinja koje imaju i bolje osobine od ovih, naročito s obzirom na elastičnost i finoću. Kao sirovine za kožarsku industriju svakako treba spomenuti i kože raznih divljih životinja, kao i gmizavaca i većih riba. Sirova životinjska koža je nepodesna za upotrebu jer lako podliježe truljenju. Ako se osuši, prekinut će se proces truljenja, ali onda koža postaje tvrda i kruta. Osim toga, to bi bilo privremeno konzerviranje, jer osušena koža opet lako upija vodu, te je ponovo sklona truljenju. Navedeni nedostaci kože mogu se lako otkloniti naročitom obradom koja se naziva štavljenje. Štavljena koža je otporna prema vlazi, otporna na dejstvo mikroorganizama, elastična je i savitljiva i u izvjesnoj mjeri podnosi uticaj vruće

vode. U toku tehnološkog procesa štavljenja, sirove kože se najprije oslobađaju od različitih sporednih pratećih sastojaka tako da nakon određenih pripremnih radova zaostane samo bjelančevinasti dio, koji se štavi, tj. obrađuje štavnim materijalima. Štavljenje štaviše predstavlja hemijsko stabiliziranje bjelančevina kolagena kože tako da uštavljena koža postaje mehanički čvrsta i otporna na uticaj vode i mikroorganizama [1]. Zbog sve oštrijih zahtjeva sa stanovišta očuvanja životne sredine i očuvanja zdravlja pored mineralnih koriste se i biljna štavila. U ovom radu provedena su istraživanja u cilju uporedbe dobivenih rezultata najvažnijih fizičko-mehaničkih svojstava gotove kože koja u procesu proizvodnje koriste kako mineralna tako i biljna štavila.

## 2. OSOBINE I TOK OBRADBE SIROVE KOŽE

### Struktura sirove kože

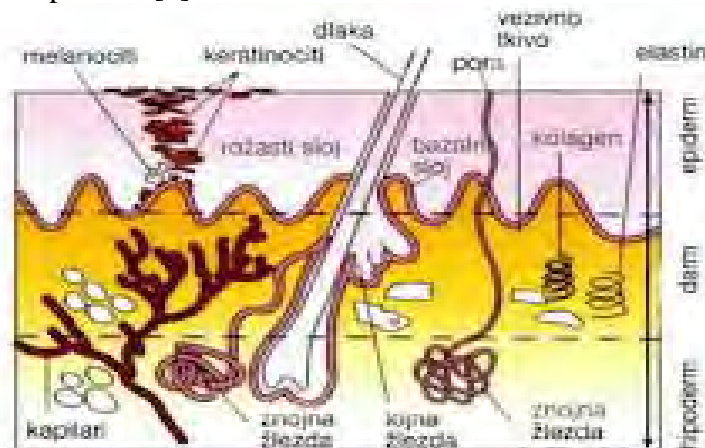
Ako želimo znati kako se ponaša koža u toku prerade, moramo se prethodno upoznati s njenom građom. Sirova koža se sastoji iz tri glavna dijela:

- Pokožica ili epiderma,
- Koža ili derma i
- Potkoža ili hipoderma.

Epiderma čini 1-1,5% čitave debljine sirove kože. Gornji dio tog sloja je rožnat, a građen je iz bjelančevina koje nazivamo keratin. Epiderma nema značaja za kožarstvo, pa se preradom odstranjuje zajedno sa dlakom. Derma je srednji sloj kože, a iznosi oko 80% čitave debljine kože. Derma je građena iz kožnih vlakana koji se međusobno gusto isprepliću i stvaraju kožno tkivo. Kožno tkivo je građeno iz bjelančevina koje nazivamo kolagen.

Derma se dijeli na papilarni i retikularni sloj, koji su međusobno čvrsto vezani.

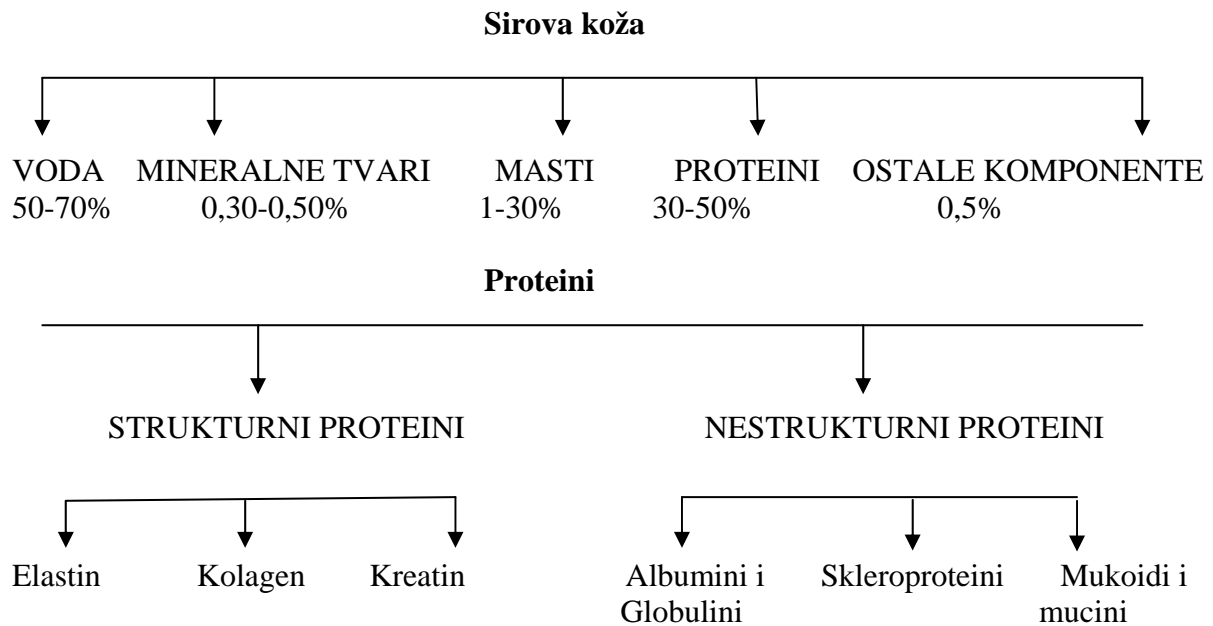
U papilarnom sloju su vezivno tkivo, krvni kapilari, živci, korijen dlake, žlijezde lojnice i znojnice. Retikularni sloj čine nešto jača kožna vlakna, međusobno isprepletana tako čvrsto da su otporna na mnoge hemikalije, koje koži daju mekoću i gipkost, a ujedno vežu dlačne mišiće. Donji dio retikularnog sloja nema oštih granica prema hipodermi. Tokom prerade, kada se odstrane dlake, u papilarnom i retikularnom sloju ostaju praznine. Tako koža dobiva još veću gipkost, te se da štaviti, jer kroz šupljine ulaze štavne čestice, koje ih pune i koži daju trajnost. Hipoderma (mesina) jeste tkivo kože koje nije čvrsto vezano za dermu, te se s lakoćom skida tokom prerade [2].



Slika 1. Prikaz strukture kože

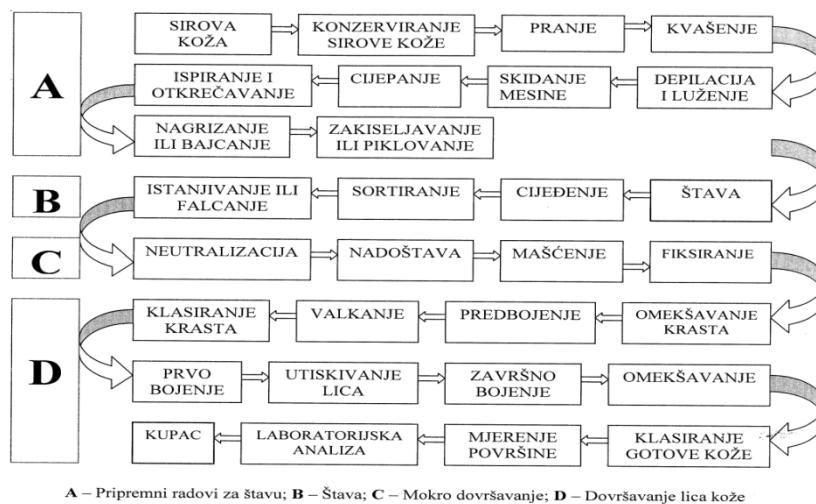
### Hemijski sastav sirove kože

Na donjim blok dijagramima je prikazan hemijski sastav sirove kože kao i sastav protein [3,4].



### Opšti tok procesa obrade kože

Opšti tok procesa obrade kože prikazan je na shemi 1.



*Shema 1. Opšti tok procesa obrade kože*

### Pripremni radovi za štavu

Da bi se pristupilo štavljenju kože, potrebno je prvo izvršiti pripreme radove koji se sastoje iz slijedećih operacija:

- pranje,
- kvašenje,
- depilacija i luženje,
- skidanje potkožnog tkiva,
- cijepanje ili špaltanje,
- ispiranje i otkrećavanje,
- nagrivanje ili bajcanje,
- zakiseljavanje ili piklovanje.

Pripremnim radovima se sa sirove kože i iz nje uklanjaju hemijskim i mehaničkim putem sve suvišne tvari, kako bi se dobila čista kožna tvar.

### Štavne materije

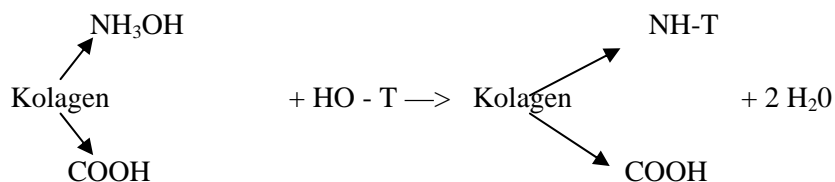
Nakon procesa pikljanja vrši se proces štave. Koža nakon pripremnih radova još uvijek podliježe istim promjenama kao i sirova koža koja nije bila podvrgnuta nikakvoj hemijskoj preradi. Ona još kao mokra trune i ako se osuši neće trunuti ali postaje kruta i lomljiva. Iz tog razloga koža se dalje prerađuje uz pomoć materija koje pokazuju određen afinitet prema kolagenu i vode do promjene liofilnih grupa kolagena u liofobne. Štavljenjem se koža konzervira i stabilizuje tako što štavilo reaguje sa vlaknima kolagena stvarajući poprečne mostove. Što je više tih veza stvoreno to je uštavljeni kolagen stabilniji. Vrsta veze će zavisiti o štavilu i razlikujemo slijedeće vrste veze:

- kovalentnu ili atomsku koju stvaraju npr. aldehidna štavila,
- jonska veza koju stvara ligninska sulfokiselina,
- koordinacijska veza kao u slučaju hromne štave,
- hidrogensko premošćivanje kod biljne štave,
- dipolni vez kod procesa bojenja.

### Biljna štavila

U kožari Prevent Leather se koristi vegetabilna štava na bazi tanina. Ova vrsta štavljenja spada u jednu od najstarijih i najviše upotrebljivanih štavni metoda. Tanini su jako rasprostranjeni i mogu se naći u kori, lišću, plodovima i korjenju drveća, a po svom sastavu su amorfne tvari fenolnog karaktera. Kao osnovne komponente u svim taninima dolaze aromatski fenoli i hidroksifenol karboksilne kiseline.

Jedan od načina vezivanja tanina i kolagena se može prikazati na slijedeći način:



T — molekula tanina

U ovoj jednačini vidimo da fenolna grupa tanina reaguje sa baznom grupom kolagena i dolazi do istiskivanja vode.

### Mineralna štavila

Za ovu vrstu štavljenja dolaze u obzir uglavnom soli tro- i četvorovalentnih metala, koje su sklone ka hidrolizi, kao npr. soli aluminija, cirkonija, hroma, željeza, kobalta, titana i cinka. Osnovni uslov za primjenu neke soli u štavljenju je njena sposobnost da obrazuje rastvorljive polibaze pri hidrolizi. Da bi bila sposobna za štavljenje, nastala bazična jedinjenja mora da posjeduju toliko velike čestice da postoji mogućnost da se ostvari veći broj koordinativnih veza sa molekulom kolagena. Od svih navedenih metala najveću primjenu ima hrom, odnosno soli trovalentnog hroma, jer tako uštavljena koža ima izuzetne kvalitete. U svakodnevnoj praksi susreću se tro- i šestorovalentne soli hroma. Soli tovalentnog hroma posjeduju jako izražena osobine stvaranja kompleksnih jedinjenja. Trovalentni hrom u svim rastvorljivim jedinjenjima nalazi se u obliku kompleksnog jona [5].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Metode za određivanje fizičko-hemijskih osobina kože

Metode koje se koriste za određivanje fizičko-hemijskih osobina kože su :

- 1) Određivanje izduženja kože na dinamometru pri opterećenju od 100 N i prekidne sile prema D 41 1029 [1]
- 2) Određivanje sadržaja hroma prema DIN 53 309 [1]
- 3) Ispitivanje gorljivosti kože prema DIN 75 200, TL 1010[1]
- 4) Analiza sile pucanja uboda na dinamometru u skladu sa DIN EN ISO 23910 [1]

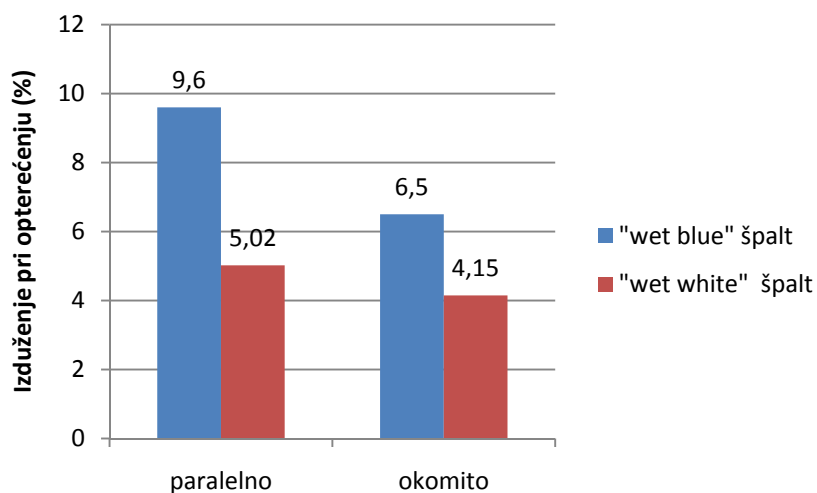
#### 3.1.1. Određivanje izduženja kože na dinamometru pri opterećenju od 100 N i prekidne sile prema D 41 1029

Tabela 1. Vrijednosti izduženja i prekidna sila pri opterećenju od 100 N za wet blue špalt

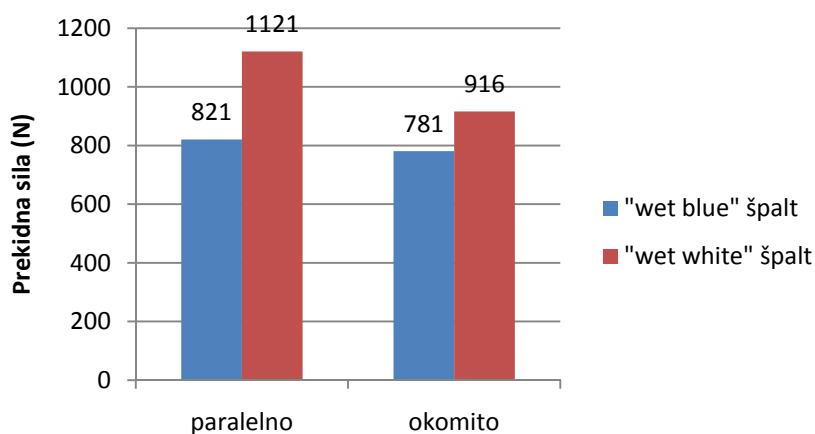
ANALIZA	REZULTATI			
	paralelno		okomito	
Izduženje pri opterećenju 8-18%	Prekidno izduženje (%)		Prekidno izduženje(%)	
	Uzorak 1	10,65	Uzorak 1	7,10
	Uzorak 2	8,60	Uzorak 2	5,9
	Sr. vrijednost	9,60	Sr. vrijednost	6,5
Prekidna sila >600 N	paralelno		okomito	
	Sila (N)		Sila (N)	
	Uzorak 1	752	Uzorak 1	694
	Uzorak 2	890	Uzorak 2	869
	Sr.vrijednost	821	Sr. vrijednost	781

Tabela 2. Vrijednosti izduženja i prekidna sila pri opterećenju od 100 N za wet white špalt

ANALIZA	REZULTATI			
	paralelno		okomito	
Izduženje pri opterećenju 8-18%	Prekidno izduženje (%)		Prekidno izduženje(%)	
	Uzorak 1	5,15	Uzorak1	3,78
	Uzorak 2	4,89	Uzorak2	4,52
	Sr. vrijednost	5,02	Sr.vrijednost	4,15
Prekidna sila >600 N	paralelno		okomito	
	Sila (N)		Sila (N)	
	Uzorak1	1177	Uzorak1	916
	Uzorak2	1066	Uzorak2	916
	Sr.vrijednost	1121	Sr.vrijednost	916



Slika 2. Grafički prikaz izduženja pri opterećenju od 100 N za wet blue i wet white špalt



Slika 3. Grafički prikaz prekidne sile pri opterećenju od 100 N za wet blue i wet white špalt

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabeli 1. i 2., kao i iz grafičkih prikaza rezultata možemo zaključiti da je:

- izduženje pri opterećenju od 100 N veće je za wet blue u odnosu na wet white špalt, što je grafički prikazano na slici 2.,
- prekidna sila je veća za wet white špalt u odnosu na wet blue špalt, što je prikazano na slici 3.

### 3.1.2. Određivanje sadržaja hroma prema DIN 53 309

U slijedećoj tabeli prikazana je masa uzorka i volumen utrošenog natrij tiosulfata za titraciju.

Tabela 3. Masa uzoraka i volumen utrošenog natrij tiosulfata

	Wet white špalt	Wet bluešpalt
V (ml)	1,9	7,2
Eg(g)	2,0074	2,0005
Sadržaj hroma (%)	0,1	0,6

Izračunavanje rezultata:

$$\begin{aligned} \% \text{ hrom (III) oksid} &= V \cdot 0.002534 \cdot 100 / E_g \\ \% \text{ hrom} &= \% \text{ hrom (III) oksid} \cdot 0.68 \end{aligned}$$

pri čemu je:

V - zapremina utrošenog 0.1 M natrij tiosulfata za titraciju, (ml)

E<sub>g</sub> - masa uzorka u gramima

0.002534 - stehiometrijski faktor kao pokazatelj odnosa 0.1 ml natrij tiosulfata na gram hrom (III) oksida

Wet white špalt

$$\% \text{ hrom(III) oksid} = 1,9 \cdot 0,002534 \cdot 100 / 2,0074$$

$$\% \text{ hrom(III) oksid} = 0,2398$$

$$\% \text{ hrom} = 0,2398 \cdot 0,68$$

$$\% \text{ hrom} = 0,1$$

Wet blue špalt

$$\% \text{ hrom(III) oksid} = 7,2 \cdot 0,002534 \cdot 100 / 2,0005$$

$$\% \text{ hrom(III) oksid} = 0,9120$$

$$\% \text{ hrom} = 0,9120 \cdot 0,68$$

$$\% \text{ hrom} = 0,6$$

Na osnovu dobijenih rezultata možemo vidjeti da je sadržaj hroma u wet white špaltu 0,1 %, a u wet blue špaltu 0,6 %.

### 3.1.3. Ispitivanje gorljivosti kože prema DIN 75 200, TL 1010

Za izračunavanje brzine gorljivosti za materijale koji se gase poslije prve oznake koristi se formula:

$$B = S / t \cdot 60'$$

S - dužina puta u mm

t - vrijeme u sekundama

### Oznaka za ocjenu gorljivosti prema TL 1010

DNI - uzorak ne gori (brzina se ne mjeri)

NBR - uzorak je samougasiv pred prvu oznaku (brzina se ne mjeri)

SE/NBR - uzorak je samougasiv pred drugu oznaku, put gorljivosti < 50mm, vrijeme gorenja < 60sek (brzina se ne mjeri)

SE/BR - uzorak samougasiv put gorljivosti > 50mm navodi se brzina u mm/min

BR - uzorak gori po cijeloj dužini, navodi se brzina u mm/min

Nakon provedene analize, ustanovili smo da nijedan uzorak ne gori tj.:

Wet blue špalt: NBR - uzorak samougasiv prije prve oznake

Wet white špalt: NBR - uzorak samougasiv prije prve oznake

### 3.1.4. Analiza sile pucanja uboda na dinamometru u skladu sa DIN EN ISO 23910

U slijedećoj tabeli prikazane su vrijednosti sile pucanja uboda za wet blue špalt, paralelno i okomito uzetih uzoraka kože.

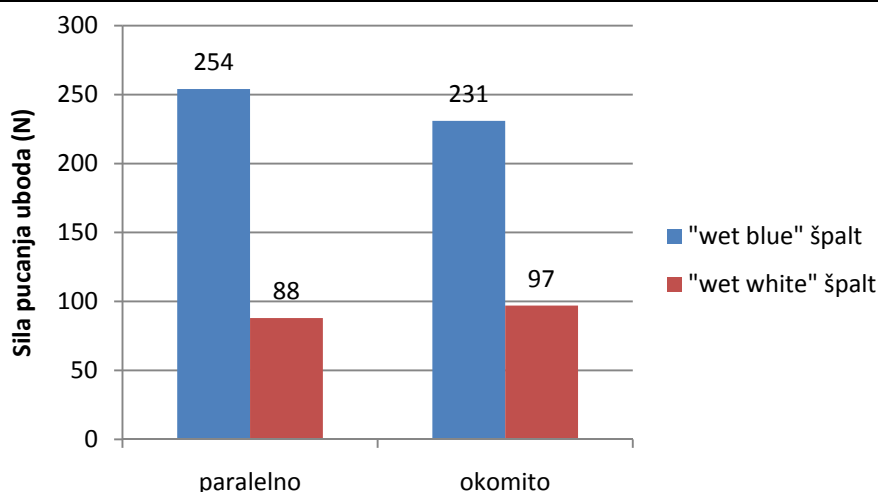
Tabela 4. Vrijednost sile pucanja uboda za wet blue špalt

Analiza	Rezultati			
Sila pucanja uboda >60N	paralelno		okomito	
	Sila (N)		Sila(N)	
	Uzorak1	254	Uzorak1	226
	Uzorak2	263	Uzorak2	258
	Uzorak3	254	Uzorak3	209
	Sr.vrijednost	254	Sr.vrijednost	231

U tabeli broj 5. prikazane su vrijednosti sile pucanja uboda za wet white špalt, paralelno i okomito uzetih uzoraka.

Tabela 5. Vrijednost sile pucanja uboda za wet white špalt

Analiza	Rezultati			
Sila pucanja uboda >60N	paralelno		okomito	
	Sila (N)		Sila(N)	
	Uzorak1	85	Uzorak1	95
	Uzorak2	96	Uzorak2	93
	Uzorak3	83	Uzorak3	105
	Sr.vrijednost	88	Sr.vrijednost	97



Slika 4. Grafički prikaz sile pucanja uboda za wet blue i wet white špalt

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih u tabelama 4 i 5 može se zaključiti da je sila pucanja uboda veća za wet blue špalt u odnosu na wet white špalt, što je grafički prikazano na slici 4.

#### 4. ZAKLJUČCI

1. U ovom radu razmatrana su najznačajnija fizičko-hemijska svojstva kože štavljene biljnim i mineralnim štavilima.



2. Sve analize urađene su u laboratoriju za kontrolu kvaliteta proizvoda u kompaniji Prevent Leather d.o.o., Visoko.

U eksperimentalnom dijelu korištene su slijedeće metode:

- Određivanje izduženja kože na dinamometru pri opterećenju od 100 N i prekidne sile prema D 41 1029
- Određivanje sadržaja hroma prema DIN 53 309
- Ispitivanje gorljivosti kože prema DIN 75 200, TL 1010
- Analiza sile pucanja uboda na dinamometru u skladu sa DIN EN ISO 23910

3. Dobivene vrijednosti izduženja pri opterećenju i sila pucanja uboda su veći za wet blue špalt, odnosno mineralno štavljenu kožu, dok je prekidna sila veća za wet white špalt, odnosno biljno štavljenu kožu.

4. Sadržaj hroma veći je u koži štavljenoj mineralnim štavilima (wet blue špalt) u odnosu na kožu štavljenu biljnim štavilima u kojoj je sadržaj hroma neznatan, što je posljedica izvođenja procesa nadoštave, odnosno bojenja.

5. Ispitivanjem gorljivosti ustanovljeno je da ni wet white, ni wet blue špalt ne podliježu gorenju.

6. Iz svega se može izvesti generalni zaključak, da ne postoje bitne razlike u fizičko-hemijskim svojstvima između biljnih i mineralnih štavila, izuzev prisustva hroma koji je znatno viši u koži štavljenoj mineralnim štavilima. Međutim primjena biljnih štavila svakako ima svoju opravdanost sa stanovišta zaštite životne sredine i očuvanja zdravlja ljudi.

## 5. LITERATURA

- [1] Kupusović N.: Korelacija između biljnih i mineralnih štavila u proizvodnji kože, Diplomski rad, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2012.
- [2] Hrnjić R., Murko D.: Osnove kožarske struke, II izdanje, Sarajevo, 1986.
- [3] Hrnjić R., Murko D.: Osnove kožarske struke, II izdanje, Sarajevo, 1986.
- [4] Dr. Jaganjac A., Mr. Tahirović I.: Osnove hemijske tehnologije, Sarajevo, 2005.
- [5] Gložić: Uvod u kožarstvo.
- [6] Ilišković N.: Organska hemijska tehnologija, Sarajevo, 1992.
- [7] Sharphouse, J.H.: Leather technicians handbook, Leather producers association, Great Britain, 1995.
- [8] Hrnjić R., Praktična nastava - osnove kožarske struke, I izdanje, Sarajevo, 1985.
- [9] Želkov T., Osnove kožarske struke 2, Izdanje, Sarajevo, 1985.