

Strukturna i toplinska svojstva vegetabilno štavljene kože uz dodatak zeolita

Structural and thermal properties of vegetable tanned leather with the addition of zeolite

Znanstveni rad / Scientific paper

Franka Žuvela Bošnjak ¹, Sandra Flinčec Grgac ²

¹ Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Stručni studij 42000 Varaždin, Hrvatska

² Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, 10000 Zagreb, Hrvatska

* sflincec@tff.unizg.hr

Sažetak

Proces štavljenja ima najvažniju ulogu u postizanju trajnosti kože, čemu pridonosi umrežavanje stabilizirajući trostruku spiralnu strukturu kolagena. Čvrstoća nastalih veza ovisi o vrsti sredstva za štavljenje. Zbog dobrih svojstava kože nakon štavljenja, kao i same učinkovitosti, danas se najčešće koriste mineralna štavna sredstva. Međutim, zbog ekoloških aspekata vegetabilno štavljenje još uvijek je značajno prisutno. Mehanizam stabilizacije vegetabilnih štavni sredstava temelji se na vodikovim vezama između polifenola i kolagena. Posljednjih godina sintetski zeoliti korišteni su u predštavnom procesu proizvodnje "wet-white" koža bez kroma, pokazujući bolja svojstva od drugih metoda "wet-white" predštave. Proces nadoštave omogućuje proizvodnju kože različitih karakteristika i svojstava. Štavna svojstva sintetskih zeolita i njihova učinkovitost u iscrpljivanju kroma iz štavne kupelji već su istraživana. Kombinirana uporaba zeolita i kroma rezultira većim iscrpljenjem kupelji i višim temperaturama skupljanja u kraćem vremenu, nego kod konvencionalnog procesa kromnog štavljenja. U ovom radu istražena je mogućnost štavljenja goveđe kože primjenom vegetabilne štave uz dodatak zeolita. Analiza fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka izvedena je pomoću Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije (FT-IR). Uzorci su podvrgnuti termogravimetrijskoj analizi (TGA) s ciljem praćenja toplinske stabilnosti tako štavljenog uzorka goveđe kože. Također su na tako pripremljenim uzorcima provedena ispitivanja otpornosti na savijanje metodom fleksometra prema HRN EN ISO 5402-1:2017, propusnost vodene pare prema HRN EN ISO 14268:2012 te je utvrđena rastezljivost uzoraka i čvrstoća površine uzoraka prema HRN EN ISO 3379:2015.

Ključne riječi: koža; štavna sredstva; zeoliti; FT-IR spektroskopija; termogravimetrijska analiza; fizikalno - mehanička svojstva

Abstract

Tanning plays the most important role in leather durability, stabilizing the triple helical structure of the collagen. It has been proven that the strength of the resulting bonds depends on the type of tanning agent. Today, mineral tanning is particularly popular due to tanning results. However, vegetable tanning is still used for certain purposes due to the environmental aspect. Mechanism of their stabilization is based on multi-hydrogen links between the polyphenols and collagen. In recent years, synthetic zeolite has been used in "wet white" pretanning and pretanned leather exhibiting better properties than other "wet white" pretanning methods. Subsequent tanning processes makes it possible to manufacture leather with different properties and characteristics. The tanning properties of synthetic zeolites and their effectiveness in the exhaustion of chrome tanning float have been previously investigated. Combined use of zeolite and chrome results in both higher float exhaustion and higher shrinkage temperatures in shorter time than in conventional chrome tanning. In this paper, the possibility of tanning beef leather using vegetable tanning with the addition of zeolite was investigated. The analysis of physicochemical properties of samples was performed using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) with the aim of monitoring the thermal stability of the tanned bovine leather sample. The samples thus prepared were also tested for flex resistance by the flexometer method according to HRN EN ISO 5402-1:2017 and for water vapor permeability according to HRN EN ISO 14268:2012, and the distension and surface strength of the samples were determined according to HRN EN ISO 3379:2015.

Keywords: leather; tanning agents; zeolites; FT-IR spectroscopy; thermogravimetric analysis; physical - mechanical properties

1. Uvod

Kolagen je glavna komponenta kože i samim time je odgovoran za toplinsku stabilnost kao i za fizikalno mehanička svojstva kože. Čini 60-80 % suhe kožne tvari od koje se nizom procesa prerade dobije uštavljena koža [1,2].

Kolagen je fibrilarni protein u kojem je svaka spiralna makromolekula sastavljena od niza aminokiselina (primarna struktura) koje poprimaju prostornu konfiguraciju (sekundarna struktura). Njegova tercijarna

struktura sastoji se od tri peptidna lanca upletena u trostruku spiralu. Peptidne lance unutar spirale povezuje mreža paralelnih i okomitih veza tvoreći međumolekulske (intramolekularne) i unutarmolekulske (intermolekularne) mostove. Kvaternu strukturu čine trostruke spiralne makromolekule koje tvore fibrilarni raspored, stabiliziran različitim nekovalentnim i kovalentnim međumolekulskim vezama [3,4].

Uvođenjem sredstava za štavljenje u strukturu kože dolazi do vezanja aktivnih skupina štavnog sredstva na funkcionalne skupine proteina (kolagena) i nastaju dodatne poprečne veze. Molekula štavnog

sredstva može reagirati s nekoliko identičnih ili različitih polarnih skupina peptidnog lanca. Nastajanje unutarmolekularnih (intermolekularni) kovalentnih poprečnih veza između molekula kolagena daje mehaničku i toplinsku stabilnost vlaknaste strukture [3].

Vodikove veze, hidrofobne interakcije, Van der Waalsove veze i interakcije između suprotno nabijenih dijelova bočnih lanaca stabiliziraju superuzvojnici. Sve te nekovalentne veze se zagrijavanjem kidaju. Kidanje veza počinje na najslabijim točkama spiralne uzvojnice između klastera koji stabiliziraju uzvojnici. Malo područje koje sadrži nekoliko veza niske energije djelovat će kao povoljno mjesto za početak denaturacije. Temperatura ovog faznog prijelaza procjenjuje se kao temperatura denaturacije ili kao temperatura skupljanja. Temperatura pri kojoj dolazi do denaturacije očituje se naglom promjenom viskoznosti i optičkom rotacijom koloidnog kolagena prilikom zagrijavanja. Temperatura skupljanja očituje se dimenzijskom promjenom čvrstog uzorka (duljine i/ili naprezanja).

Procesom štavljena se od sirove kože dobije koža otporna na različite biološke utjecaje određenih mehaničkih i fizikalnih karakteristika. Uštavljena koža je otporna na mikroorganizme, ne truli, ne otapa se u kiselinama i lužinama, ne bubri, sušenjem se kolagena vlakna međusobno ne lijepe, ima znatno višu temperaturu skupljanja. Svojstva gotove kože, a samim time i njena namjena ovise o vrsti i kvaliteti sirove kože, o procesima proizvodnje i dogotove. Proces štavljena ima najvažniju ulogu u stabiliziranju trostruke uzvojnice kolagena [3]. Dokazano je da jačina dobivenih veza ovisi o vrsti sredstva za štavljenje. Koriste se vegetabilna, sintetska i kromna (mineralna) štavna sredstva, a svaka od navedenih na svoj način imaju negativan utjecaj na okoliš [5,6].

Gotova koža se, osim u modnoj industriji, sve više koristi u različitim sektorima kao što su: automobilska industrija, građevina, izrada namještaja, zrakoplovstvo, pomorstvo, osobna sigurnost itd., stoga odabir metode štavljena uglavnom ovisi o željenim konačnim svojstvima gotove kože koja joj određuju namjenu. Vrsta sirove kože također utječe na konačnu namjenu.

Vegetabilno štavljenje se i dalje koristi u proizvodnji kože za određene namjene, odnosno izradu cipela, potplata, torbi i kofera. Upotreba vegetabilnih štavni sredstva poznata je stoljećima, a mehanizam stabilizacije temelji se na vodikovim vezama između polifenola i kolagena. Listovi, plodovi, kora, drvo i korijenje raznog povrća sadrže tanine koji se mogu koristiti kao sredstva za štavljenje. Quebracho i mimoza su materijali koji se koriste u biljnom štavljenju i sadrže 35 % odnosno 18 % tanina u kori odnosno drvu [4,8].

Danas se najčešće primjenjuju kromna mineralna štavna sredstva zbog učinkovitosti i svojstava kože. Kolagenu vlakno u sirovoj koži reagira sa soli trovalentnog kromnog bazičnog sulfata pri pH 2-3. Sam mehanizam štavljena podrazumijeva nastajanje kovalentnih veza između karboksilnih skupina asparaginske i glutaminske kiseline bočnog lanca kolagenih fibrila i bi- ili polinuklearnih iona kroma [3]. Kromnim procesom štavljena se povoljno dobiju lagane, kvalitetne kože dobrih fizikalnih i mehaničkih svojstava (osjetljivost, punoća, mekoća, afinitet prema boji, fleksibilnost) i hidrotermalne stabilnosti ($T_s > 100^\circ\text{C}$). Ovaj način štavljena predstavlja opasnost za okoliš zbog otpada koji nastaje tijekom štavljena [5,6]. Istraživanja usmjerena na nova, ekološki prihvatljiva štavna sredstva i reduciranu upotrebu kromnog štavni sredstva sve su češća. Zakonodavstvo u području ekotoksikologije prati optimiziranje kemikalija koje se koriste u proizvodnji kože [9].

S obzirom da sadašnji princip kromnog štavljena rezultira iscrpljenjem kroma iz kupelji samo od 40 do 70 % proces kromnog štavljena rezultira prisutnošću trovalentnog kroma u otpadnim vodama i talozima. Tako niske razine iscrpljenosti dovele bi do ispuštanja gotovo 160 000 tona kroma soli za štavljenje godišnje ako se ne upravlja učinkovito. Posljednjih godina agencije zadužene za okoliš u mnogim su zemljama objavile stroga ograničenja za dopuštene koncentracije kroma u otpadnim vodama, dok društvena svijest o utjecaju ispuštanja kroma na okoliš raste [3]. Istraživanja provedena primjenom

oligomerne melamin-formaldehidne smole i rezorcinolnog predpolimera kao materijali za predšavljenje, novi materijal za štavljenje na bazi titana dobivenog preradom otpada iz metalurške industrije, primjeri su istraživanja primjene Cr-free materijala u proizvodnji kože. Procesi štavljena s D-Lysine glutaraldehidnim kompleksom nazvan kao ekološki prihvatljiva zelena metoda, cjenovno je konkurentan konvencionalnim postupcima štavljena zbog mogućnosti smanjenja potrošnje popratnih kemikalija i ukupnih troškova procesa [9,11]. Kože, štavljene natrijevim aluminosilikatima (sodium aluminium silicates), uz optimizaciju proizvodnog procesa imaju prednosti poput mehaničke izdržljivost, dimenzijske stabilnosti itd. u usporedbi s drugim "wet white" kožama [9,12].

Zadnjih godina se u procesu predšavljenja koriste sintetski zeoliti [3,9] i pokazuju bolja svojstva od dosadašnjih "wet white" procesa predštave. Predšavljena koža je neutralne boje (bijela), lako se dalje strojno obrađuje, izdržljiva je i otporna te dimenzionalno stabilna. Proces štavljena koji slijedi nakon predštave omogućuje proizvodnju kože različitih svojstava. U dosadašnjim istraživanjima štavna svojstva sintetičkih zeolita i učinkovitost u povećanju iscrpljenja kromne flote pokazuju da kombinirana uporaba zeolita i kroma rezultira većim iscrpljivanjem kupelji i višim temperaturama skupljanja uz redukciju vremenskog intervala u odnosu na konvencionalnih kromno štavljenje [3,9].

U ovom radu istražena je mogućnost štavljena goveđe kože primjenom vegetabilne štave uz dodatak zeolita. Analiza fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka izvedena je pomoću Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije (FT-IR). Uzorci su podvrgnuti termogravimetrijskoj analizi (TGA) s ciljem praćenja toplinske stabilnosti. Dobiveni rezultati uspoređeni su s kožom štavljenom pod istim uvjetima, vegetabilnim štavnim sredstvom bez zeolita.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali i metode

Za ovo istraživanje korištena je goveđa koža. Procesi namakanja, luženja, odvapnjivanja, enzimiranja i zakiseljavanja (pikljanja) provedeni su u industrijskim uvjetima. Postupak štavljena proveden je u laboratorijskom uređaju Mathis; Turbomat P4502, CHT Bezema. Količina sredstava dodana je na masu sirove kože.

Uzorak je pran 10 min na temperaturi 22°C s 200 % vode. Nakon ispusta slijedi proces štavljena u trajanju od 240 min na temperaturi od 30°C , uz dodatak vegetabilnog sredstva za štavljenje (8 % Mimosa, Tanin Slovenija, 5 % Tanigan, TFL Njemačka), zeolita (10 % A5, Sigma Aldrich, Njemačka) i sredstva za mašćenje (2 % Magnopal, TFL Njemačka). Slijedi pranje na 35°C , 10 min i ispuštanje vode. U novu kupelj s 200 % vode dodano je štavno sredstvo (10 % KPS, Tanin Slovenija, 1 % Tanigan, TFL Njemačka) i sredstvo za nadoštavu (2 % Magnopal, TFL, Njemačka). Proces štavljena se nastavlja na

30°C , 360 min, nakon kojeg se ponovno dodaje sredstvo za štavljenje (2 % Tanigan, TFL Njemačka). Proces se produljuje na istoj temperaturi 60 min. Slijedi pranje sa 200 % vode na 40°C , 15 min. Uzorak je označen VEG+Z.

Vegetabilno štavljeni uzorak, označen VEG, prošao je prethodno opisani postupak štavljena ali je sredstvo za štavljenje bilo isključivo vegetabilno (8 % Quebracho, Tanin Slovenija, 8 % Mimosa, Tanin Slovenija, 5 % Tanigan, TFL Njemačka).

Nakon štavljena uzorci su nadoštavljeni u industrijskim uvjetima. Korištena su punila i sredstva za mašćenje, bez dodavanja bojila. Nakon cijedenja i sušenja, uzorci su podvrgnuti daljnjem ispitivanju.

Prije termičke analize, uzorak kože izrezan je na komadiće prosječne težine 1 mg, a analizirani uzorak težio je približno 6 mg. Termogravimetrijska analiza (TGA) izvedena je pomoću analizatora PerkinElmer, SAD kojim je upravljao PC sustav, u atmosferi s protokom sintetičkog zraka (30 % kisika; brzina protoka 60 ml/min). Termogravimetar (TG) uzorka dobiven je u temperaturnom rasponu od 50°C do 850°C pri brzini grijanja od $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Analiza fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka provedena je Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom u tehnici prigušene ukupne refleksije (FTIR-ATR) (Perkin Elmer, softver Spectrum 100, SAD). Napravljena su četiri skena za svaki uzorak s rezolucijom od 4 cm⁻¹ između 4000 i 650 cm⁻¹.

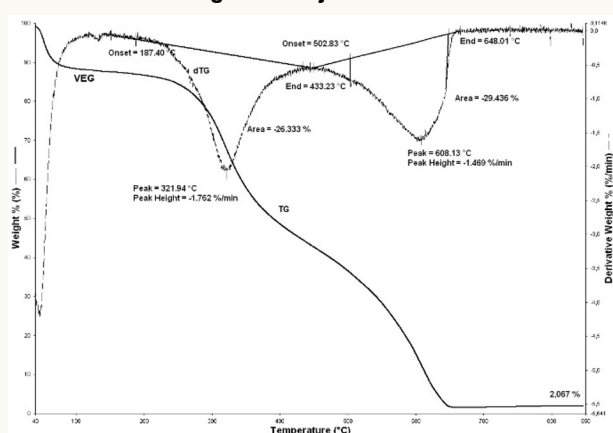
Ispitivanje otpornosti na savijanje metodom fleksometra rađeno je prema normi HRN EN ISO 5402-1:2017. Ispitivanje je provedeno na suhim uzorcima, 100.000 ciklusa. Uzorci su svakih 10.000 ciklusa skinuti s instrumenta, pregledani i vraćeni na instrument.

Propusnost vodene pare određena je sukladno normi HRN EN ISO 14268:2012. Pod propustljivošću vodene pare podrazumijeva se količina vodene pare koja pod propisanim uvjetima prođe kroz epruvetu (kožu).

Utvrđena je rastezljivost uzoraka i čvrstoća površine uzoraka (Ballova metoda prskanja) prema normi HRN EN ISO 3379:2015.

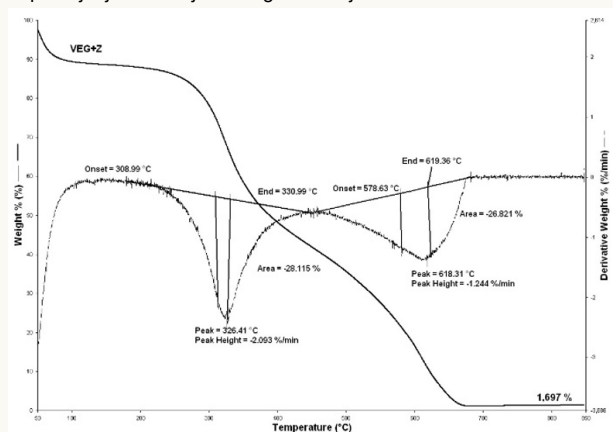
3. Rezultati i diskusija

3.1 Rezultati termogravimetrijske analize



Slika 1. Termogravimetrijski prikaz razgradnje uzorka vegetabilno štavljene kože (VEG)

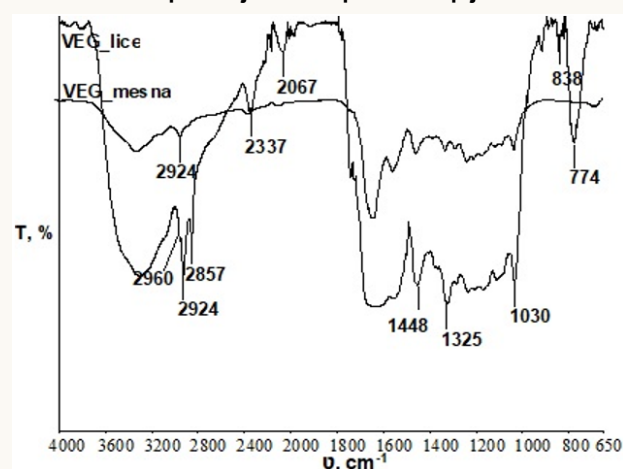
Slika 1 prikazuje rezultat termogravimetrijske analize vegetabilno štavljenog uzorka. Primjenom derivacije TG krivulje (dTG) praćena je dinamika razgradnje koja ukazuje da se razgradnja uzorka odvija u dva stupnja. Prvi stupanj razgradnje počinje na 187,40 °C a završava na 433,23 °C. Maksimalna brzina razgradnje od 1,762 % u minuti zabilježena je pri temperaturi od 321,94 °C te pretpostavljamo da je došlo do pucanja slabih vodikovih veza između kolagena vegetativno štavljene kože. Drugi stupanj razgradnje počinje na 502,83 °C a završava na 648,01 °C. Unutar navedenog stupnja zabilježena je najveća dinamika razgradnje pri 608,13 °C te iznosi 1,469 %/min. U drugom stupnju dinamičke toplinske razgradnje došlo je do potpune dekompozicije uzorka te je zabilježen ostatak od 2,067 % koji je ostao nepromijenjen do kraja termogravimetrijske analize.



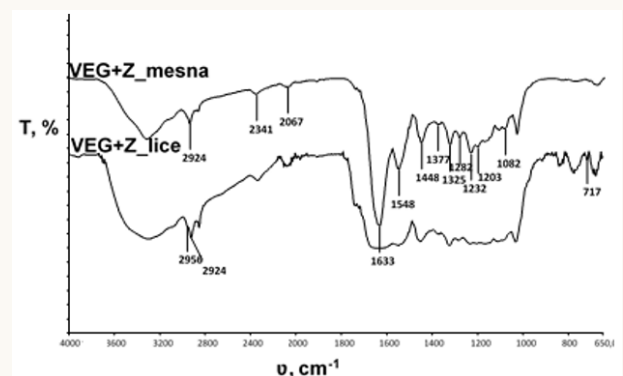
Slika 2. Termogravimetrijski prikaz razgradnje vegetativno štavljenog uzorka kože uz dodatak zeolita (VEG+Z)

Rezultat termogravimetrijske analize uzorka VEG+Z prikazan je na slici 2. Iz dTG krivulje jasno je vidljivo da se uzorak toplinski razgrađuje u dva stupnja. Prvi stupanj razgradnje počinje na 308,99 °C, a završava na 330,99 °C. Maksimalna brzina razgradnje u tom stupnju zabilježena je pri temperaturi od 326,41 °C uz gubitak mase 2,093 %/min. Drugi stupanj razgradnje počinje na 578,63 °C, a završava na 619,36 °C. Unutar navedenog stupnja zabilježena je najveća dinamika razgradnje pri 618,31 °C te iznosi 1,244 %/min. Pri temperaturi od 680 °C zabilježen je ostatak od 1,697 % koji je nepromijenjen do kraja termogravimetrijske analize. Ponašanje oba uzorka prilikom termogravimetrijske analize je vrlo slično te je neznatna razlika s obzirom na pougljenjeni ostatak na završetku ispitivanja. Razlika je vidljiva u temperaturi početne dekompozicije koja je kod uzorka VEG+Z (308,99 °C) znatno viša u odnosu na uzorak VEG (187,40 °C) što upućuje na nešto sporije djelovanje topline na kidanje slabih veza između kolagenih vlakana. No u daljnjem djelovanju topline oba uzorka se toplinski razgrađuju pri približno istim temperaturama.

3.2 Rezultati ispitivanja FT-IR spektroskopije



Slika 3. Spektralne krivulje uzorka kože nakon provedenog vegetabilnog štavljenja snimljene na strani lica (VEG lice), i mesnoj strani (VEG mesna)



Slika 4. Spektralne krivulje uzorka kože nakon provedenog štavljenja vegetabilnim štavnim sredstvom i zeolitom snimljene na strani lica (VEG+Z_lice), i mesnoj strani (VEG+Z_mesna)

Za proučavanje fizikalno-kemijskih promjena unutar strukture kožnog tkiva primijenjena je infracrvene spektroskopije u ATR tehnici (FTIR-ATR) [13]. FT-IR analiza uzorka kože primjenjuje infracrveno zračenje za fizikalno-kemijsku karakterizaciju proteinske molekule s ciljem detektiranja eventualnih promjena u primarnoj, sekundarnoj, tercijarnoj i kvartarnoj strukturi proteina. Prisutnost vrha u području od 3319 cm⁻¹ do 3200 cm⁻¹ može se povezati s relativnom vlažnošću uzorka kože, ali i uz prisutnost velikog broja slobodnih metilolnih funkcionalnih skupina uključenih u stvaranje vodikovih veza s funkcionalnim skupinama proteina kože. Dobivene spektralne vrpce VEG (sl. 3) i VEG+Z (sl. 4) su tipične za polipeptidne kolagenske strukture koje su gradivne jedinice kože. Oštri pikovi vidljivi su na spektralnim vrpicama

snimljenim na mesnoj strani oba vegetativno štavljena uzorka kože (VEG i VEG+Z). Pik pri valnom broju od 1630 cm^{-1} ukazuje na vibracije nastale unutar CO karboksilne skupine amida I, a pri valnom broju 1548 cm^{-1} na karakteristične vibracije C-NH veze unutar karboksilne skupine amida II. Pik oko valnog broja $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisutnost amida III te intenzitet istog ovisi o vodikovim vezama i o bočnim lancima strukture kolagena [14].

Apsorpcijski pikovi koji se pojavljuju u rasponu od 1090 cm^{-1} do 1020 cm^{-1} nastaju uslijed vibracija unutar C-N veza primarnih amino skupina kolagena.

3.3 Rezultati ispitivanja otpornosti na savijanje

Cilj ovog ispitivanja je utvrditi da li su uzorci dovoljno otporni na savijanje. Uzorci nemaju završni sloj tj. nisu podvrgnuti procesu dogotove. Ukoliko koža nakon štavljenja nije dovoljno otporna na savijanje, loša svojstva savijanja prenijet će se na završni sloj kože. Oba su uzorka pokazala dobru otpornost na savijanje i izdržala su 100000 ciklusa bez ikakvih vidljivih oštećenja [15].

3.4 Rezultati ispitivanja propusnosti vodene pare

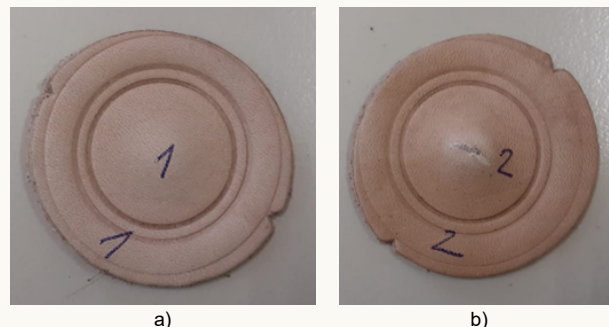
Ispitivanje je pokazalo da VEG uzorak više propušta vodenu paru od VEG+Z uzorka.

VEG uzorak propusti 7,78 $\text{mg/cm}^2\text{h}$ dok VEG+Z uzorak propusti 3,70 $\text{mg/cm}^2\text{h}$. Oba uzorka zadovoljavaju minimalni standard od 0,8 $\text{mg/cm}^2\text{h}$ paropropusnosti za gotovu kožu prema HRN EN ISO 20345, HRN EN ISO 20347 – Zaštitna obuća [15].

3.5 Rezultati ispitivanja rastezljivost uzorka i čvrstoće površine uzorka (Ballova metoda prskanja)

Istezanje uzorka VEG zabilježeno je do 8,73 mm pod opterećenjem od 79,62 kg, dok je uzorak VEG+Z pokazao istežljivost do 8,54 mm pod opterećenjem od 26,76 kg. Kod uzorka VEG+Z nakon 26,76 kg opterećenja dolazi do naprskavanja dok uzorak VEG ostaje cijeli.

Vrijednost istežanja obaju uzoraka zadovoljava minimalni standard od 7 mm pri opterećenju od 20 kg koji se odnosi na kožu za izradu obuće [15].



Slika 5. Uzorci kože nakon ispitivanja rastezljivost i čvrstoće površine a) VEG, b) VEG+Z

4. Zaključak

Vegetabilno štavljenje kože u današnje vrijeme poprima značajnu ulogu u procesu dorade kože upravo zbog njegove netoksičnosti u odnosu na proces kromnog štavljenja. U radu je istražen utjecaj primjene zeolita u postupku vegetabilnog štavljenja na fizikalno-kemijska i toplinska svojstva tako pripremljene govede kože. Iz dobivenih rezultata možemo zaključiti da su vrijednosti toplinske stabilnosti uzoraka primjenom termogravimetrijske analize za oba uzorka vrlo slične. Također, nisu vidljive značajnije fizikalno-kemijske promjene na uzorcima kože nakon provedenog vegetabilnog štavljenja uz dodatak zeolita u odnosu na uzorak štavljen samo vegetabilnom štavom. Zamjena vegetabilnog štavog sredstva s 10% zeolita mijenja mehanička svojstva gotove kože. Dobiveni rezultati zadovoljavaju minimalne standarde [16].

Literatura

- [1] Grgurić H., i sur.: Tehnologija kože i krzna, Zajednica kem., kožarskih, obućarskih, gum. i rud. organizacija, 1985, 30-35
- [2] Yang, P. i sur.: Study on thermal degradation of cattlehide collagen fibers by simultaneous TG, MS, FTIR, J. Therm. Anal. Calorim., 127 (2017) 3, 2005–2012
- [3] Ciambelli, P. i sur.: Zeolite-chrome tanning: From laboratory to pilot scale, Studies in Surface Science and Catalysis, 155 (2005) 189-198
- [4] Prockop, D.J., i sur.: COLLAGENS: Molecular Biology, Diseases, and Potentials for Therapy, Annual Review of Biochemistry, 64 (1995) 403-434
- [5] Nasr, A. I. i sur.: Effect of tanning method and region on physical and chemical properties of barki sheep leather, Journal of Sheep and Goat Sciences, 8 (2013) 1, 123-130
- [6] Chakir, A.: A Comparative Study of the Removal of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions by Bentonite and Expanded Perlite International, Journal of Hazardous Materials, 95 (2022) 29-46
- [7] Onem, E. i sur.: Comparison of different tanning agents on the stabilization of collagen via differential scanning calorimetry, Journal of Therm Analysis and Calorimetry, 129 (2017) 1, 615-622
- [8] Thanikaivelan, P. i sur.: Recent trends in leather making: Processes, problems, and pathways, Critical reviews in environmental science and technology, 35 (2005) 1, 37-79
- [9] Gurler Karaman, D.; Gulumsar, G.: Possibilities of usage of alkali aluminosilicates as tanning material in chromium-free leather production, Tekstil ve Konfeksiyon, 26 (2016) 1, 117-124
- [10] Cui, L., Qiang, X.: Clean Production for Chrome Free Leather by Using a Novel Triazine Compound, Chemical and Materials Engineering, 7 (2019) 1, 57-71
- [11] Cheng-Kung, L. i sur.: Environmental effects on chrome-free leather, The Journal of the American Leather Chemists Association, 101 (2006) 10, 368-375
- [12] Ganesan, K. i sur.: Greener approach to leather tanning process: d-Lysine aldehyde as novel tanning agent for, chrome-free tanning, Journal of Cleaner Production, 42 (2013) 277–286
- [13] Sendrea, C. i sur.: Non-invasive characterisation of collagen based on materials by NMR-MOUSE and ATR-FRTIR, UPB Scientific Bulletin, Series B, Chemistry and Materials Scienceopen access, 78 (2016) 27-38
- [14] Gregorí Valdés, B.S. i sur.: New Biocompatible Polyurethanes: Synthesis, Structural Characterization and Cytotoxicity, https://pdfs.semanticscholar.org/0c6f/bf0714800a1b83111f229c0248465827646a.pdf?_ga=2.126820811.730865306.1673555429-137784724.1634069009, Pristupljeno: 2022-12-10
- [15] Flińćec Grgac, S. i sur.: Comparison of leather properties between vegetable tanning and vegetable/zeolit tanning, Proceedings 14th symposium Novel technologies and economic development, Lazić, M.(ur.), Faculty of Technology Leskovac, Leskovac 2021, 90-96

Zahvala

Istraživanja prikazana u radu provedena su i financirana sredstvima potpore znanstvenoj i umjetničkoj djelatnosti Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u ak. god. 2021./2022., TP8/22, pod nazivom Funkcionalizacija i karakterizacija tekstilija i kože za postizanje zaštitnih svojstva.

Rad je objavljen na 15. znanstveno-stručnom savjetovanju Tekstilna znanost i gospodarstvo - TZG 2023, Zagreb, Hrvatska.