



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimas ir minkštinimas

Baigiamasis magistro projektas

Gerda Šlekienė

Projekto autorė

Prof. dr. Virgilijus Valeika

Vadovas

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimas ir minkštinimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Gerda Šlekienė

Projekto autorė

Prof. dr. Virgilijus Valeika

Vadovas

Doc. dr. Rasa Alaburdaitė

Recenzentė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gerda Šlekienė

Natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimas ir minkštinimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Gerda Šlekienė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. V-25-02-10, 2022 gegužės 16 d. 2022 m. kovo mėn. 9 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimas ir minkštinimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas – ištirti natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimą ir minkštinimą, naudojant mažiau amonio junginių ar jų atsisakant, ir nustatyti tokio apdorojimo įtaką kitiems technologiniams procesams ir chrominto pusgaminių savybėms.

Darbo uždaviniai:

1. nustatyti fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumo priklausomybę nuo aplinkos temperatūros ir pH;
2. ištirti įvairių neutralizuojančių medžiagų panaudojimą natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimui;
3. nustatyti neutralizavimo-minkštinimo būdų įtaką pikeliavimui ir chrominimui bei pusgaminių savybėms;
4. ištirti pikeliavimo įtaką chrominimui;
5. nustatyti chrominimo ir chrominto pusgaminių kokybinius rodiklius.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2022 m. gegužės 16 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. dr. Virgilijus Valeika

2022 m. kovo 9 d.

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Gerda Šlekienė
(studento vardas, pavardė)

2022 m. kovo 9 d.
(parašas, data)

Šlekienė, Gerda. Natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimas ir minkštinimas. Baigiamasis magistro projektas / vadovas prof. dr. Virgilijus Valeika; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: oda, neutralizacija, amonio sulfatas, minkštinimas, plikimas.

Kaunas, 2022. 71 p.

Santrauka

Siekiant sumažinti arba visiškai atsisakyti odos neutralizavimui naudojamo amonio sulfato, buvo tirti įvairūs natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimo būdai. Dėl didelio amoniako kiekio patekimo į aplinką, ieškoma alternatyvių medžiagų, kurios nepablogintų išdirbamos odos savybių ir būtų galima gauti kokybišką chromintą odos pusgaminių.

Šiame darbe analizuoti ir aprašyti skirtingi odos neutralizavimo būdai ir jų įtaka kitiems odos išdirbimo procesams bei gaunamiems odos kokybiniais rodikliams. Nustatyta, kad natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintą odą pusgaminių tikslinga neutralizuoti ir minkštinti, dedant 1 % amonio sulfato, 0,8 % pieno rūgšties ir 0,15 % proteolitinio fermentinio preparato Oropon ON2. Geriausios kokybės chromintam pusgaminiui gauti, patartina odą pikeliuoti, naudojant 1 % sieros rūgšties. Tokiu būdu neutralizuota-minkštinta, pikeliuota ir chrominta oda pasižymi gerais kokybiniais rodikliais, kurie atitinka chromintam pusgaminiui keliamus kokybinius reikalavimus.

Slekiene, Gerda. Neutralization and Bating of Hide Unhaired Using Sodium Silicate and Sodium Sulphide. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr., Virgilijus Valeika; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: leather, neutralizing, ammonium sulphate, bating, unhairing.

Kaunas, 2022. 71.

Summary

Various methods of neutralization of hide unhaired with sodium silicate and sodium sulphide have been investigated seeking to reduce or refuse ammonium sulfate conventionally applied for the neutralization. Due to the high release of ammonia into the environment, alternative materials are being sought that do not impair the properties of the hide being processed and that a high-quality chromed semi-finished product of leather can be obtained.

In the research, different methods of hide neutralization and their influence on subsequent hide treatment processes qualitative indexes of the leather obtained are analyzed and described. It has been found that after unhairing with sodium silicate and sodium sulphide hide is appropriate to neutralize and bate the hide by adding 1 % ammonium sulphate, 0,8 % lactic acid and 0,15 % proteolytic enzyme preparation Oropon ON2. To obtain the best quality of chromed semi-finished product of leather, it is advisable to pickle the hide using 1 % sulfuric acid. In this way, neutralized-bated, pickled and chromed leather's quality meets the quality requirements for chromed semi-finished product of leather.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	9
Paveikslų sąrašas.....	10
Santrumpų ir terminų sąrašas.....	11
Įvadas	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Odos sandara ir sudėtis.....	13
1.1.1. Epidermis	15
1.1.2. Derma	16
1.1.3. Kolagenas	17
1.2. Odos plikimas ir dermos purenimas.....	18
1.2.1. Plikimas naudojant kalcio junginius	19
1.2.2. Bekalkis plikimas	20
1.2.3. Plikimas kalkes keičiant kitais šarmais	20
1.2.4. Biocheminis apdorojimas	20
1.2.5. Oksidacinis plikimas	21
1.3. Odos nukalkinimas.....	22
1.3.1. Amonio druskų panaudojimas	23
1.3.2. Kiti neutralizavimo būdai	24
1.4. Odų minkštinimas fermentais	26
2. Tiriamoji dalis	28
2.1. Medžiagos ir metodai	28
2.1.1. Tyrimo objektas ir jo savybės	28
2.1.2. Naudotos medžiagos.....	28
2.1.3. Odų apdorojimo metodikos	29
2.1.4. Analizių metodai.....	30
2.1.4.1. Fermentinio preparato aktyvumo nustatymas	30
2.1.4.2. Odos suvirimo temperatūros iki 100 °C nustatymas	31
2.1.4.3. Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas.....	31
2.1.4.4. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas.....	31
2.1.4.5. Poringumo nustatymas.....	32
2.1.4.6. Masės pokyčio įvertinimas	33
2.1.4.7. Odos pH nustatymas	33
2.1.4.8. Neutralizavimo lygio įvertinimas fenolfaleinu	33
2.1.4.9. Chromo junginių kiekio odoje nustatymas	33
2.1.4.10. Chromo junginių kiekio tirpale nustatymas	34
2.1.4.11. Infraraudonoji spektrinė analizė	35
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	35
2.2.1. Fermentų naudojimas odų minkštinimui	35
2.2.1.1. Temperatūros įtaka fermento aktyvumui.....	35
2.2.1.2. pH įtaka fermento aktyvumui.....	36
2.2.2. Neutralizavimo metodo paieškomieji tyrimai.....	37
2.2.2.1. Neutralizavimo būdo įtaka neutralizavimo kokybei.....	38

2.2.2.2.	Odos kolageno savybių kitimai	41
2.2.2.3.	Odos struktūros pokyčiai	42
2.2.2.4.	Paieškomųjų tyrimų rezultatų apibendrinimas ir tinkamiausių neutralizavimo būdų parinkimas	44
2.2.3.	Neutralizavimo būdo įtaka pikeliavimui ir chrominimui	44
2.2.3.1.	Pikeliavimo eiga ir pikeliuoto pusgaminio savybės	44
2.2.3.2.	Chrominimo vyksmo ypatybių ir chrominto pusgaminio savybių nustatymas.....	47
2.2.3.3.	Neutralizavimo įtaka chromo junginių pasiskirstymui odoje po chrominimo	49
2.2.3.4.	Neutralizavimo būdo įvertinimas chromintų pusgaminų IR spektrinės analizės būdu	49
2.2.4.	Pikeliavimo tyrimas.....	51
2.2.4.1.	Pikeliavimo būdo įtaka pusgaminio pH.....	51
2.2.4.2.	Pikeliavimo įtaka chrominimui ir chrominto pusgaminio savybėms	53
3.	Rekomendacijos	56
4.	Darbuotojų sauga ir sveikata.....	58
4.1.	Darbo aplinkoje esantys profesinės rizikos veiksniai	58
4.1.1.	Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės	58
4.2.	Tiriamajame darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos	59
4.2.1.	Acto rūgštis	59
4.2.2.	Sieros rūgštis.....	59
4.2.3.	Natrio sulfidas	60
4.2.4.	Natrio metasilikato pentahidratas.....	61
	Išvados	62
	Literatūros sąrašas.....	63
	Priedai	70
1	priedas. Tirozino gradavimo kreivė	70
2	priedas. Hidroksiprolino gradavimo kreivė	71

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Naudoti cheminiai reagentai.....	28
2.2 lentelė. Tyrimuose naudoti techniniai produktai	29
2.3 lentelė. Odų apdorojimo procesai ir jų parametrai.....	29
2.4 lentelė. Pirmajame eksperimente neutralizacijai naudoti būdai ir parametrai.....	37
2.5 lentelė. Odos bandinių ir tirpalų pH po pirmajame eksperimente naudotų neutralizavimo būdų	38
2.6 lentelė. Masės pokyčio priklausomybė nuo neutralizavimo būdo	39
2.7 lentelė. Antrajame eksperimente neutralizacijai naudoti būdai ir parametrai	39
2.8 lentelė. Odos bandinių ir tirpalų pH po antrajame eksperimente naudotų neutralizavimo būdų	39
2.9 lentelė. Trečiajame eksperimente neutralizacijai naudoti būdai ir parametrai	40
2.10 lentelė. Odos bandinių ir tirpalų pH po trečiajame eksperimente naudotų neutralizavimo būdų	40
2.11 lentelė. Pašalintų neutralizacijos metu iš odos kolageninių baltymų kiekis priklausomai nuo neutralizavimo būdo.....	42
2.12 lentelė. Nustatyta odos suvirimo temperatūra ir poringumas priklausomai nuo neutralizavimo būdo.....	43
2.13 lentelė. Tirpalų ir bandinio pH vertės po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų.....	46
2.14 lentelė. Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis neutralizacijos ir pikeliavimo metu	46
2.15 lentelė. Nustatyta odos suvirimo temperatūra po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų priklausomai nuo neutralizavimo būdo	46
2.16 lentelė. Nustatytas odos poringumas po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų priklausomai nuo neutralizavimo būdo.....	47
2.17 lentelė. Neutralizavimo būdo įtaka chrominimo ir chromintų odų kokybiniais rodikliais	48
2.18 lentelė. Chromo junginių sunaudojimas chrominimo metu priklausomai nuo neutralizavimo būdo.....	48
2.19 lentelė. Chromo oksido kiekis odoje po chrominimo priklausomai nuo neutralizavimo būdo .	49
2.20 lentelė. Gautos pH vertės po pikeliavimo proceso.....	52
2.21 lentelė. Odos suvirimo temperatūros priklausomybė nuo neutralizavimo ir pikeliavimo būdų	53
2.22 lentelė. Gautos pH vertės po chrominimo proceso	54
2.23 lentelė. Chromo junginių sunaudojimas ir jų kiekis odoje po chrominimo, apdorojant odą skirtingais būdais	54
4.1 lentelė. Cheminių veiksnių įtaka darbuotojų saugai ir sveikatai [80]	58
4.2 lentelė. Fizikinių veiksnių įtaka darbuotojų saugai ir sveikatai.....	58
4.3 lentelė. Fizinių veiksnių įtaka darbuotojų saugai ir sveikatai.....	58

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Odos sandara	13
1.2 pav. Odos pagrindinės funkcijos	14
1.3 pav. Gyvūnų odos struktūra (1 – epidermis su plaukais; 2 – derma; 3 – poodinis jungiamasis audinys) [11].....	14
1.4 pav. Odos sudėtis [13].....	15
1.5 pav. Epidermio sluoksniai [15].....	16
1.6 pav. Neutralizavimo proceso atvaizdavimas: tikslas ir medžiagos [46]	23
1.7 pav. H_2CO_3 rūgšties disocijavimas	24
2.1 pav. Fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros.....	36
2.2 pav. Fermentinio preparato Oropon ON2 priklausomybė nuo aplinkos pH	36
2.3 pav. Odos pjūvių nusidažymas fenolfaleinu kai neutralizacijai dėta: 1 – $(NH_4)_2SO_4$ – 4 % (kontrolinis); 2 – $(NH_4)_2SO_4$ – 2 %; 3 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %; 4 – $CH_3CH(OH)COOH$ – 4,8 %	38
2.4 pav. Odos pjūvių nusidažymas fenolfaleinu kai neutralizacijai dėta: 1 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %, $CH_3CH(OH)COOH$ – 1,6 % ; 2 – H_3BO_3 – 3 %; 3 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %, $NaCH_3COO$ – 0,3 %, CH_3COOH – 2 %; 4 – $NaCH_3COO$ – 0,2 %, CH_3COOH – 1,5 %, H_3BO_3 – 1,5 %, $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 %	40
2.5 pav. Odos pjūvių nusidažymas fenolfaleinu, kai neutralizacijai dėta: 1 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %, $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,8 % ; 2 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %, $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 %; 3 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %, $NaCH_3COO$ – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 %; 4 – $NaCH_3COO$ – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 %, $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 %.....	41
2.6 pav. Hidroksiprolino molekulinė struktūra [73]	41
2.7 pav. Bandinių pjūvių nusidažymas indikatoriumi fenolfaleinu, kai neutralizacijai dėta: 0 – $(NH_4)_2SO_4$ – 4 % (plikinta ir neutralizuota įprastai); 1 – $(NH_4)_2SO_4$ – 4 %; 2 – $(NH_4)_2SO_4$ – 2 %; 3 – $(NH_4)_2SO_4$ – 1 %, $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,8 %	45
2.8 pav. Odos bandinių IR spektrai, kai oda neutralizuota: 1 – 4 būdu (kontroliniu būdu), 2 – 3 būdu, 3 – 1 būdu ir 4 – 2 būdu	50
2.9 pav. Odos pjūvių nusidažymas bromkrezolio žaliuoju, kai pikeliavimui dėta: 1 – H_2SO_4 – 1,5 % (įprastas pikeliavimas), 2 – H_2SO_4 – 1,5 % (neutralizavimas tinkamiausiu būdu) , 3 – H_2SO_4 – 1 %, 4 – H_2SO_4 – 1 %; CH_3COOH – 1 %	52
3.1 pav. Chrominto odos pusgaminio išdirbimo technologinė schema (1 – būgnas, 2 – mėzdrojimo mašina, 3 – vežimėlis).....	57
4.1 pav. Acto rūgšties ženklavimo elementai: 1) GHS02 – degi medžiaga; 2) GHS05 – ėdžioji medžiaga.....	59
4.2 pav. Sieros rūgšties ženklavimas: GHS05 – ėdžioji medžiaga	60
4.3 pav. Natrio sulfido ženklavimo elementai: 1) GHS02 – degi medžiaga; 2) GHS06 – toksiška medžiaga; 3) GHS05 – ėdžioji medžiaga; 4) GHS09 – aplinkai pavojinga medžiaga	60
4.4 pav. Natrio metasilikato pentahidrato ženklavimo elementai: 1) GHS05 – ėdžioji medžiaga; 2) GHS07 – ardančioji medžiaga	61

Santrumpų ir terminų sąrašas

Doc. – docentas;

Prof. – profesorius;

Vnt. – vienetas;

Žr. – žiūrėti;

O. m. – odos masė;

SD – sausas ledas;

PAA – peracto rūgštis;

FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

FP – fermentinis preparatas.

Įvadas

Nuo seniausių laikų odos išdirbimas buvo laikomas labai svarbiu, nes pirmieji žmonių drabužiai buvo primityviomis technologijomis apdoroti kailiai ir odos. Šiuo metu oda dėl savo ypatingų savybių tebėra viena pagrindinių žaliavų gaminant drabužius, avalynę, rankines ir kt. Produktų iš jos pardavimai apima 11 procentų visuotinės rinkos [1].

Ši pramonė per pastaruosius dešimtmečius labai išsivystė, ypač nuo tada, kai oda tapo pasirinkta medžiaga mados pasaulyje. Odos gamyba apima neapdorotų odų ir kailių pavertimą išdirbta oda atliekant daug mechaninių operacijų ir cheminių procesų. Deja, ši pramonės šaka, kaip ir daugelis kitų visame pasaulyje, susiduria su griežtais aplinkosaugos reikalavimais dėl didelio kenksmingų cheminių medžiagų naudojimo ir, ypač, pavojingų atliekų susidarymo [2].

Po neutralizavimo ir minkštinimo procesų nuotekose yra sulfidų, amonio druskų ir kalcio druskų. Visi teršalai kelia rimtą pavojų sveikatai dėl nesaugaus nevalytų nuotekų šalinimo į dirvą ir vandenį. Amonio druskų naudojimas neigiamai veikia nuotekų charakteristikas ir sukuria nemalonus darbo sąlygas. Dėl įprasto odos neutralizavimo susidaro beveik 75–80 % nuotekose esančio amoniako [3]. Didelė amoniakinio azoto koncentracija odos apdorojimo įmonių nuotekose pastaraisiais metais sulaukė daug dėmesio dėl vis griežtėjančių emisijų taisyklių. NH_3 koncentracija neapdorotose nuotekose paprastai yra didesnė nei 100 mg/l ir tai yra toli nuo nuotekų išleidimo standarto (15 mg/l Kinijoje). Dėl didėjančio nuotekų valymo sudėtingumo ir sąnaudų, ieškoma kitų neutralizavimo būdų, kurie sumažintų amoniakinio azoto kiekį odos apdorojimo įmonių nuotekose [4].

Šio darbo tikslas – ištirti natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimą ir minkštinimą, naudojant mažiau amonio junginių ar jų atsisakant, ir nustatyti tokio apdorojimo įtaką kitiems technologiniams procesams ir chrominto pusgaminio savybėms.

Darbo uždaviniai:

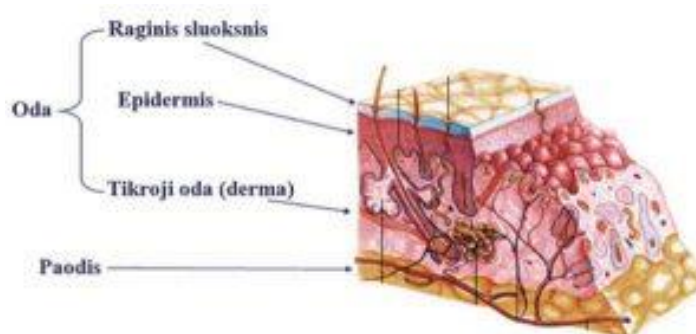
1. nustatyti fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumo priklausomybę nuo aplinkos temperatūros ir pH;
2. ištirti įvairių neutralizuojančių medžiagų panaudojimą natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintos odos neutralizavimui;
3. nustatyti neutralizavimo-minkštinimo būdų įtaką pikeliavimui ir chrominimui bei pusgaminio savybėms;
4. ištirti pikeliavimo įtaką chrominimui;
5. nustatyti chrominimo ir chrominto pusgaminio kokybinius rodiklius.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Odos sandara ir sudėtis

Oda yra didžiausias ir neabejotinai pats sudėtingiausias kūno organas, sudarantis daugiau nei 10 % kūno masės. Ji sudaryta iš trijų pagrindinių sluoksnių [5]:

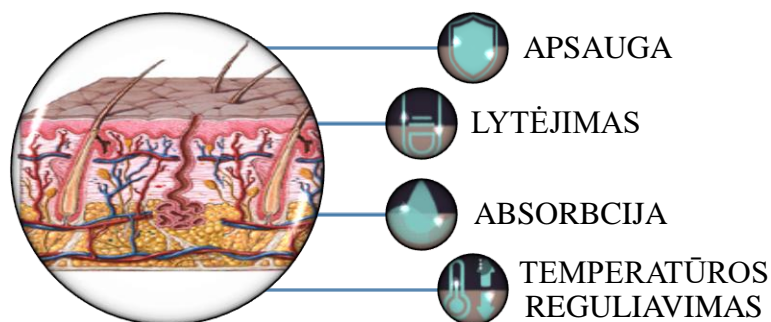
- epidermio;
- dermos;
- hipodermos arba riebalų sluoksnio (dar vadinamu poodiniu sluoksniu).



1.1 pav. Odos sandara

Epidermis yra išorinis sluoksnis, sudarytas iš sluoksniuoto, plokščio epitelio, kurį daugiausia sudaro keratinocitai ir dendritinės ląstelės (melanocitai, Merkel ląstelės ir Langerhanso ląstelės) [5]. Epidermis yra padalintas į keturis sluoksnius pagal keratinocitų morfologiją ir diferenciacijos laipsnį į suragėjusias ląsteles (išorinis sluoksnis vadinamas raginiu sluoksniu). Derma yra vidurinis sluoksnis, daugiausia sudarytas iš kolageno ir amorfinio jungiamojo audinio, kuriame yra nervų ir kraujagyslių tinklų, epidermio priedų, fibroblastų, makrofagų ir putliųjų ląstelių. Poodis yra tikras endokrininis organas, sudarytas iš adipocitų skiltelių, atskirtų skaidulinėmis pertvaromis, susidarančiomis iš kolageno ir kraujagyslių [6, 7]

Odos pagrindinė funkcija – apsaugoti kūną nuo aplinkos veiksnių, tokių kaip virusai, bakterijos, chemikalai ir UV spinduliuotė. Oda taip pat yra didžiulis kamieninių ląstelių rezervas, skirtas atjauninti kūno paviršių bei gydyti žaizdas. Visos šios struktūros leidžia odai atlikti gyvybines funkcijas, įskaitant apsaugą nuo fizinių, cheminių ir biologinių veiksnių; prevenciją nuo vandens pertekliaus praradimo ir temperatūros reguliavimą. Be to, oda yra lytėjimo ir aplinkos jutimo organas [6, 8].

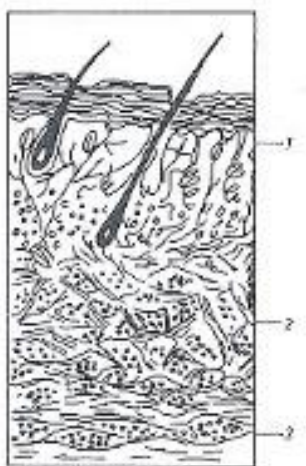


1.2 pav. Odos pagrindinės funkcijos

Svarbiausia odos sudedamoji dalis yra baltymai, tarp jų fibriliniai baltymai tokie kaip – keratinas, elastinas, kolagenas ir globuliniai baltymai tarp kurių – albuminai ir globulinai. Taip pat odoje yra mukoidų ir mucinų [9].

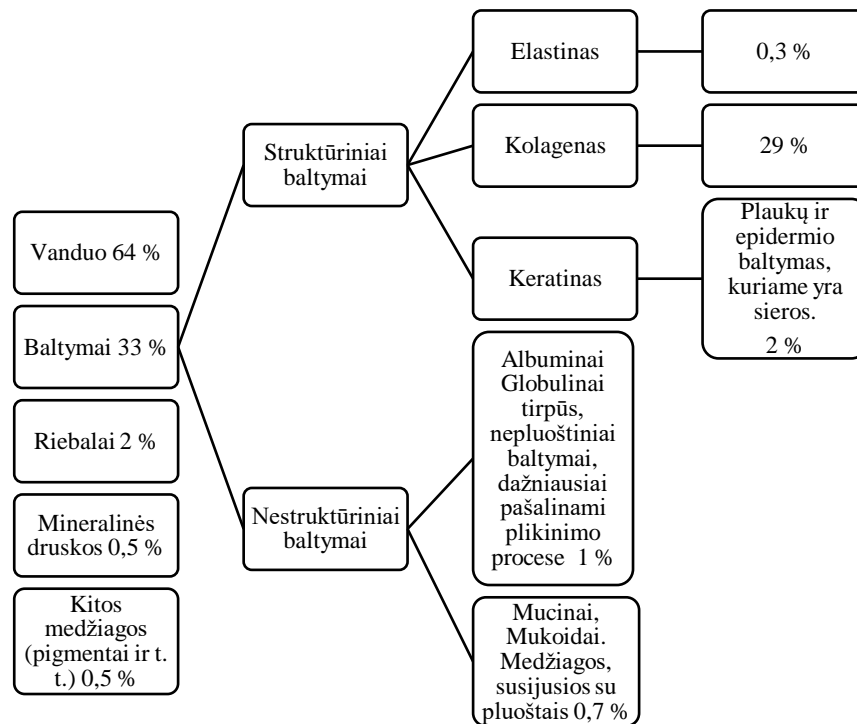
Odai charakteringi susipynę kolageno plaušeliai. Kiekvieną kolageno plaušelį sudaro iki 2 milijonų fibrilių. Susipynimo tankis priklauso nuo rūšies. Tačiau net ir vienoje gyvūno odoje susipynimo tankis labai skiriasi. Retesnė pluošto struktūra yra mažiau atspari plyšimui nei tanki struktūra [10].

Neišdirbtos odos yra pagrindinė žaliava odos pramonei. 1.3 paveiksle parodyta gyvūnų odos struktūra. Būtent derma, kurią daugiausia sudaro baltyminiai pluoštai, sudaro tikrąją odą pašalinus epidermį ir poodinį audinį. Šviežios odos cheminė sudėtis yra: vanduo 65 %, baltymai 33 %, riebalai 0,2–2 % ir mineralinės druskos ~0,3 % [11, 12].



1.3 pav. Gyvūnų odos struktūra (1 – epidermis su plaukais; 2 – derma; 3 – poodinis jungiamasis audinys) [11]

Priklausomai nuo gyvūnų rūšies, amžiaus ir lyties, baltymų ir kitų cheminių medžiagų sudėtis skiriasi. Išskiriama tipiška gyvulių odos sudėtis:



1.4 pav. Odos sudėtis [13]

Odoje taip pat yra organinių junginių tokių kaip: lipidai (keramidai, laisvosios riebalų rūgštys, cholesterolis), sacharidai (gliukozė, glikogenas, galaktozė) [12, 13].

1.1.1. Epidermis

Epidermis yra plonas palyginus su kitais odos sluoksniais ir sudaro išviršinių odos sluoksnį. Šis sluoksnis sudaro tik 1 % viso odos storio ir padeda apsaugoti koriumą-dermą (derma – žmogaus ir stuburinių gyvūnų odos dalis, esanti po epidermiu), svarbiausią odos dalį [14].

Epidermis susideda iš plokščių, apsauginių keratininių ląstelių bei yra sąsaja tarp individo ir aplinkos. Pagrindinė jo funkcija – gynybinė (apsauginė), todėl šis sluoksnis atsparus trinčiams. Odos paviršius padengtas lipidais ir organinėmis druskomis, vadinamas „rūgštine mantija“, kuri, kaip manoma, turi priešgrybelinių ir antibakterinių savybių. Giliai epidermyje yra elektroneigiamas (elektronus pritraukiantis) sluoksnis, dar labiau saugantis nuo organinių medžiagų ar jonų poveikio [14, 15].

Epidermyje yra įvairių tipų ląstelių, tokių kaip [16]:

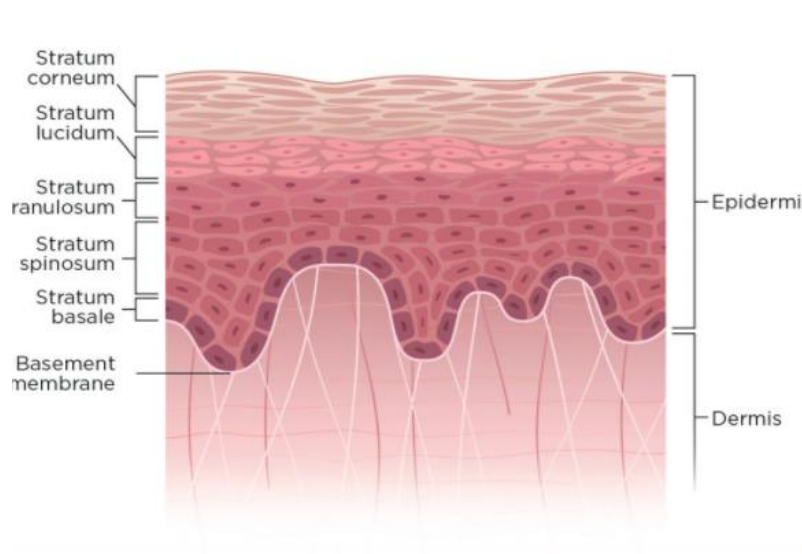
- keratinocitai, kurie gamina baltymą, vadinamą keratinu, pagrindiniu epidermio komponentu;
- melanocitai, kurie gamina odos pigmentą, vadinamą melaninu;
- Langerhanso ląstelės, kurios neleidžia antikūnams patekti į odą.

Keratinas suteikia odai didelį mechaninį stiprumą ir lankstumą. Jis yra gana netirpus ir skirtas kūno paviršių apsaugoti nuo vandens. Jį lengvai gali paveikti bakterijos, lengvai tirpdo šarmai, tokie kaip natrio hidroksidas, kalkės ir natrio sulfidas arba hidrosulfidas. Didelis cistino kiekis keratino sudėtyje nulemia keratinui būdingas savybes. Keratinui būdingas disulfidinis ryšys (–S–S–). Visiškai išvystytas keratinas plaukuose, naguose ir viršutinėje epidermio sluoksnio dalyje yra atsparus

cheminiam ar biologiniam poveikiui, išskyrus sulfidui, kuris ardo disulfidinius ryšius. Nesubrendęs keratinas, esantis plaukų šaknyse, plaukų apvalkaluose ir apatiniame epidermio sluoksnyje, lengvai suyra ir ištirpsta [13, 17].

Epidermis susideda iš 5 pagrindinių sluoksnių (žr. 1.5 pav.), kurie yra [15]:

1. *Stratum corneum* (raginis sluoksnis);
2. *Stratum lucidum* (randama tik storoje odoje – tai yra delnų, pėdų paduose ir pirštuose);
3. *Stratum granulosum* (grūdėtasis sluoksnis);
4. *Stratum spinosum* (spygliuotųjų ląstelių sluoksnis);
5. *Stratum basale* (bazalinis sluoksnis).



1.5 pav. Epidermio sluoksniai [15]

Du pagrindiniai raginio sluoksnio struktūriniai komponentai yra korneocitai ir lipidai [18]. Korneocitai yra negyvos ląstelės, kurios sudaro apie 80 % raginio sluoksnio tūrio ir yra įdėtos į labai hidrofobišką lipidinių lamelių matricą. Pagrindiniai šios matricos lipidai yra keramidai, laisvosios riebalų rūgštys ir cholesterolis. Taip pat yra gliukozilceridų ir cholesterolio sulfato, tačiau daug mažesniais kiekiais [19].

1.1.2. Derma

Derma, svarbi odos sudedamoji dalis, per ploną kapiliarinį sluoksnį, esantį greta epidermio, ne tik suteikia epidermiui maistines, imunines ir kitas palaikymo sistemas, bet ir reguliuoja temperatūrą, slėgį ir skausmo pojūtį. Dermą sudaro liaukinis ir tinklinis sluoksniai. Pagrindinis struktūrinis dermos komponentas vadinamas grubiu tinkliniu sluoksniu. Derma yra apie 0,1–0,5 cm storio ir susideda iš kolageno skaidulų (70 %), suteikiančių atramą ir amortizaciją, ir elastingo jungiamojo audinio, suteikiančio elastingumą, pusiau gelio mukopolisacharidų matricoje [5, 17]. Apskritai dermos ląstelių populiacija yra nedidelė. Pagrindinės ląstelės yra fibroblastai, gaminantys jungiamojo audinio komponentus – kolageną, lamininą, fibronektiną ir vitronektiną; ląstelės, kurios dalyvauja imuninėse ir uždegiminėse reakcijose; ir melanocitai, dalyvaujantys pigmento melanino gamyboje [8, 20].

Derma yra storas pluoštinio ir elastingo audinio sluoksnis (sudarytas daugiausia iš kolageno, su mažu, bet svarbiu elastino komponentu), suteikiantis odai lankstumo ir tvirtumo. Pagrindiniai šio sluoksnio baltymai yra kolagenas ir elastinas, kurie suteikia stiprį ir elastingumą (oda sugeba grįžti į pradinę būseną pašalinus deformuojančią jėgą). Fibroblastai yra ląstelės, kurios randamos dermoje, nes sintetina kolageną ir elastiną [20].

Šis sluoksnis susideda iš dviejų pagrindinių sluoksnių [6]:

- liaukinis sluoksnis;
- tinklinis sluoksnis.

Liaukinis sluoksnis

Liaukinis sluoksnis taip pat žinomas kaip „corium minor“. Tai dermos viršutinis sluoksnis sudarantis apie penktadalį viso galvijų odos storio. Šis sluoksnis turi būdingą išviršinio sluoksnio struktūrą dėl jame esančių plaukų folikulų (atsakingų už prakaitavimą). Taigi išviršinio sluoksnio struktūra priklauso nuo plaukų folikulų tankio ir struktūros [21].

Tinklinis sluoksnis

Tinklinis sluoksnis yra pagrindinė odos dalis, kuri atrodo kaip jungiamojo audinio pluoštų tinklas. Visas tinklinis sluoksnis yra susipynusi struktūra, susidedanti iš kelių kartu persipynusių pluoštų. Vėlgį, kiekvienas pluoštas susideda iš kelių plaušelių puokščių, persipynusių tarpusavyje. Unikali osos savybės labai priklauso nuo persipynusių pluoštų struktūros, kuri daugiau ar mažiau išdirbant išsaugoma tokia, kokia buvo pirminėje odoje. Pluoštiniai odos elementai yra laisvi arba yra apsupti minkštos gleivingos medžiagos, vadinamos „cementuojančia medžiaga“ arba „tarpfibriliniu audiniu“. Iš dalies arba visiškai pašalinus cementuojančią medžiagą ir tanidinančioms medžiagoms prasiskverbiant į pluoštus ir net į fibriles, džiovinant kailius ar odą, pluoštai nesulimpa. Taigi jie lieka paslankūs vienas kito atžvilgiui per kitą, o oda tampa lanksti ir minkšta [6, 21].

Poodis

Poodis (dar vadinamas hipodermiu) yra poodinis sluoksnis, esantis žemiau dermos, kuris daugiausia susideda iš riebalų. Jis suteikia pagrindinę struktūrinę odos atramą, taip pat izoluoja kūną nuo šalčio ir padeda sugerti smūgius. Poodis „absorbuoja“ bet kokią sužalojimą sukeliančią traumą ar šoką, patekusį į raumenis, kaulus ar kitus vidaus organus. Be to, jis kaupia riebalus, kurie veikia kaip energijos rezervas. Tai taip pat padeda reguliuoti kūno temperatūrą. Šis sluoksnis yra susipynęs su kraujagyslėmis ir nervais, jį sudaro jutimo neuronai, kai kurie plaukų folikulai ir riebalų ląstelės [15, 17].

Hipodermijoje esantis audinys gamina vieną svarbią ląstelę:

- adipocitus, kuriuose kaupiami riebalai, naudojami energijai, amortizacijai ir izoliacijai.

1.1.3. Kolagenas

Kolagenas yra pagrindinis žinduolių jungiamojo audinio komponentas, sudarantis maždaug 30 % visų žmogaus kūno baltymų. Jo yra kiekviename didesniame audinyje, kuriam reikia stiprio ir lankstumo. Buvo nustatyta virš 20 kolagenų tipų, iš kurių gausiausia I tipo [22]. Dėl gausos ir unikalių fizinių bei

biologinių savybių I tipo kolagenas buvo plačiai naudojamas rengiant biomedicinos medžiagas. I tipo kolageno didelėmis koncentracijomis randama sausgyslėse, odoje, kauluose ir fascijose, kurios yra patogūs ir gausūs šio natūralaus polimero išskyrimo šaltiniai [23, 24].

Kolagenas yra baltymo molekulė, sudaryta iš nuoseklių aminorūgščių grandinių, susuktų ir sujungtų, kad susidarytų stipri, pluoštinė molekulinė struktūra. Aminorūgščių monomerai, kurie yra kolageno baltymo pagrindas, susideda iš karboksilo ir amino grupės bei kintamos šoninės grandinės nuo centrinio anglies atomo [25].

Šios šoninės grandinės, suteikiančios kiekvienai aminorūgščiai unikalias chemines savybes, gali būti nuo paprasto vandenilio iki pakankamai didelių funkcinių grupių, kurios gali būti polinės arba nepolinės, rūgštinės arba bazinės, aromatinės arba alifatinės [25].

1.2. Odos plikimas ir dermos purenimas

Odos plikimas arba plaukų šalinimas gali būti laikomas mirkymo proceso pratęsimu. Plikinimo paskirtis – atskirti du struktūrinius baltymus – keratiną ir kolageną. Plikinimo-kalkinimo tikslas – pašalinti plaukų dangą, epidermį ir tam tikru mastu tarpfibrilinius baltymus bei paruošti odą kitiems procesams [26].

Šiame procese naudojamos tokios cheminės medžiagos kaip kalkės (Ca(OH)_2) ir natrio sulfidas (Na_2S) arba natrio hidrosulfidas (NaHS), kiti šarmai, įvairūs reduktoriai, fermentai ir kitos medžiagos, kurios ardo plaukų ryšį su derma ar pačius plaukus ir išpureną pluoštinę odos struktūrą [26].

Plikinimo būdus galima suskirstyti į dvi grupes [27]:

- 1) metodai, pagrįsti plaukų supančio epidermio audinio sunaikinimu arba modifikavimu, kad jį būtų galima atlaisvinti ir pašalinti;
- 2) metodai, kurių metu veikiamas pats plaukas ir ardoma jo struktūra (Ca(OH)_2 arba NaOH ir Na_2S naudojimas).

Cheminės medžiagos naudojamos įprasto kalkinimo – plaukų šalinimo procese arba visiškai suardo plauką ir epidermį, arba atpalaiduoja juos tiek, kad būtų galima be vargo juos pašalinti mechaniškai. Tuo pačiu metu jos sukelia tam tikrą pluošto struktūros išbrinkimą (brinkinimą) ir dalinį odos riebalų sumuilinimą bei emulsinimą. Kalkinimas dažniausiai atliekamas hidratuotomis kalkėmis – Ca(OH)_2 ir natrio sulfidu – Na_2S ir (arba) natrio hidrosulfidu – NaHS , kuris turi ne tokį ryškų brinkinantį efektą [28, 29]

Plaukai ir epidermis, kurie daugiausia sudaryti iš keratino, yra pagrindiniai plaukų šalinimo proceso taikiniai [26].

Plikinimo mechanizmas pagrįstas cheminiu poveikiu ardant cistino sieros tiltelį (CyS-SCy); šios sieros turinčios aminorūgštys daugiausia (14 %) yra plaukų sudarančiame baltyme keratine, o kolagene jos praktiškai nėra [30].

Gerai žinomas keratino stabilumas / netirpumas ir jo atsparumas cheminiams poveikiams yra dėl stipraus skersryšiavimo (tarpmolekulinio ar intramolekulinio) disulfidiniu ryšiu dalyvaujant cistinui, aminorūgščiai, gausiai esančiai keratino struktūroje. Kai kurie stiprūs reduktoriai, tokie kaip

tradiciskai naudojamas natrio sulfidas – Na₂S ir natrio hidrosulfidas – NaHS, gali suardyti ši disulfidinį ryšį [28].

1.2.1. Plikinimas naudojant kalcio junginius

Kalkės yra naudojamos plikimo procese, kad atpalaiduotų plaukų dangą, juos pašalintų ir tarsi išvalytų odos pluoštą nuo nepageidaujamų medžiagų. Nors yra ir kitų alternatyvų, kalkės dažniausiai buvo naudojamos 18 ir 19 a. odos apdorojimo procesuose. Jomis lengva naudotis, kalkės prieinamos, saugios, nuspėjamos ir gerai atlieka savo darbą [31].

Kalkinimas – tai procesas, kai oda panardinama į kalkių tirpalus, į kuriuos gali būti pridėta natrio sulfido ir kai kurių fermentų. Kalkinimo tikslas yra pirmiausia atpalaiduoti plaukus ir suardyti epidermį; tuo pačiu metu pluoštinė struktūra išbrinksta ir iš dalies atsiskiria plaušeliai. Kalkinimo būdai skiriasi tiek naudojamomis cheminėmis medžiagomis, tiek procedūromis. Plaukus galima pašalinti ir kalkinti vienu metu panardinant odas į kalkių ir vandens mišinį, dažnai pridėdant kitų cheminių medžiagų, dažniausiai reduktorių, pvz., natrio sulfido [13]. Kalkinimo proceso tikslai yra tokie [13]:

- pašalinti epidermį kartu su plaukais ir taip atskirti nuo dermos;
- ištirpinti dermos tarpfibrilines medžiagas. Jas pašalinus, galutinė oda tampa lanksti ir minkšta;
- plaušelių puokštes suskaidyti į atskirus plaušelius ir atskirus plaušelius suskaidyti į fibrilių puokštes: tai būtina, kad būtų užtikrintas geras odos išdirbimo procesų vyksmas. Suskaidžius ir dėl to atskiriant atskirus pluoštus bei pačius plaušelius, jų paviršius aplink juos yra veikiamas tanidinimo tirpalo, iš kurio pluoštai ir fibrilės sorbuoja tanidinančias medžiagas ir virsta išdirbta oda. Fibrilių plaušelių atsivėrimas taip pat iš dalies susijęs su elastino sričių, laikančių juos kartu, purenimu;
- apmuilinti riebalus: odoje yra natūralių riebalų. Šie riebalai yra apmuilunami ir veikiant kalkėms paverčiami kalkių muilu. Kalkintų odų plovimas kalkių muilo nepašalina. Jei šie natūralūs riebalai nebus pašalinti prieš kalkinimą, galutinėje odoje bus taip vadinamų „riebalų dėmių“, o paviršius nebus šviesus ir vienodas;
- išbrinkinti.

Kalkės padidina odos pH iki 12–13 ir yra atsakingos už osmosinį brinkimą dėl jonų disbalanso matricoje. Susidaręs hidrostatinis slėgis palengvina plaušelių atsiskyrimą ir pašalina nepageidaujamas tarpfibrilines medžiagas. Po kalkinimo etapo kalkės odoje yra nebereikalingos ir jos netgi turi žalingą poveikį odai vėlesniuose odos apdirbimo etapuose. Pridėdant amonio sulfato, amonio chlorido arba organinių amonio druskų, nukalkinimas apima laipsnišką pH mažinimą, o tada perplaunant vandeniu pašalinami odos ardymo produktai, oda ir cheminių medžiagų likučiai. Taigi, dėl mažo kalcio hidroksido tirpumo reikia labai daug vandens, kad būtų pašalintos likusios kalkės, ir jis sudaro beveik ketvirtadalį viso odos išdirbimui sunaudojamo vandens [1, 28].

1.2.2. Bekalkis plikininimas

1.2.3. Plikininimas kalkes keičiant kitais šarmais

Odos išdirbimo plikininimo etape susidaro apie 60–70 % visuose procesuose išmetamųjų teršalų kiekio. Visų pirma tai atsiranda dėl pernelyg didelio kalkių, natrio sulfido ir kitų cheminių medžiagų naudojimo, pvz. 40 procentų natrio sulfido nedalyvauja reakcijoje ir iš karto yra išleidžiamas į nuotekas. Kai nuotekų pH mažesnis nei 8, natrio sulfidas nuotekose gali greitai virsti nuodingomis H₂S dujomis. Be to, nuotekos, kuriose gausu sulfidų, gali pražudyti augalus ir gyvius [1].

Taikant kalkių / sulfidų plikininimo sistemą, dėl kalkių kylančios nuotekų problemos atsiranda dėl didelio šarmingumo ir suspenduotų kietųjų dalelių, nes tirpaluose lieka daug neištirpusių kalkių [32].

Kalkes sėkmingai galima pakeisti natrio hidroksidu. Kadangi natrio hidroksido poveikis kolagenui yra stipresnis nei kalkių, NaOH poveikiui amortizuoti pridedama tokių druskų kaip natrio chloridas arba natrio sulfatas. Sukurtas bekalkis plikininimo ir odos purenimo metodas leidžia sumažinti sulfidų sunaudojimą ir leidžia chromintos odos savybėms išlikti tokioms pat geroms, kaip ir tradiciniais metodais apdorotos odos. Dermatansulfato pokyčių ir mikroskopiniai tyrimai patvirtino pridėtų druskų svarbą bekalkiu metodu pagamintos odos kokybei [33, 34].

Plikininimas turi būti atliekamas labai atsargiai, nes šarmai taip pat keičia ir ilginiui ardo odos kolageną. Pagaminta oda gaunama plona ir silpna, jei plikinama per ilgai [34].

1.2.4. Biocheminis apdorojimas

Pagrindiniai kalkių naudojimo trūkumai plikininimo procese yra kalkių dumblo ir bendro kietųjų dalelių didelio kiekio susidarymas. Todėl kalkėmis, sulfidais ir baltymų skilimo produktais užterštų plikininimo tirpalų valymas išlieka labai sunkus ir brangus. Dėl šios priežasties naujų ir švaresnių kalkinimo metodų kūrimas yra bene svarbiausia būtinybė, palyginti su kitų odos gamybos procesų tobulinimu [33].

Taigi, kalkių / sulfidinis procesas išlieka dažniausiai odos pramonėje taikomu plaukų šalinimo ir dermos purenimo būdu. Kita vertus, šį procesą galima patobulinti ir padaryti švaresnį bei draugiškesnį aplinkai. Yra keletas galimų kelių tai pasiekti. Pirmasis yra naudoti pagalbines medžiagas, kurios yra mažiau kenksmingos nei sulfidai ir leidžia sumažinti sulfidų poreikį plikininimo procesui. Būtent fermentai dažnai naudojami kaip tokie priedai. Proteolitiniai fermentai kalkinimo etape gali pagreitinti plaukų atpalaidavimą. Patikimas plikininimo procesas su mažu sulfidų ir kalkių kiekiu gali duoti puikų plikininimo efektą ir žymiai sumažinti sulfido, azoto, cheminio ir biologinio deguonies sunaudojimo ir dumblo apkrovą aplinkai [33].

Fermentų naudojimas yra vienas iš perspektyviausių būdų pagerinti aplinkos sąlygas, susijusias su odos išdirbimu. Fermentų naudojimas plikininimo / kalkinimo etape turi privalumų, tokių kaip trumpesnis laikas, mažesnis reikalingų cheminių medžiagų kiekis ir švaresnio natūralaus sluoksnio (dermos sluoksnis pašalinus plaukų dangą ir epidermį) gavimas. Be to, fermentų naudojimas plaukus neardančiu plikininimo būdu, išsaugo didesnę plaukų kiekį, nes fermentai ardo ryšį tarp plaukų ir dermos, palengvindami plaukų atpalaidavimą, o ne juos suardydami [35, 36].

Fermentai sukelia plaukų ryšio su derma susilpninimą, nepažeisdami pluoštinio dermos kolageno. Taigi fermentinio plikininimo privalumai yra šie [32, 36]:

- reikšmingas natrio sulfido naudojimo sumažinimas arba net visiškas jo atsisakymas;
- visiškas pašalintų plaukų išsaugojimas – išlieka gera kokybė ir gera pardavimo vertė;
- ekologiškai palankios darbo atmosferos sukūrimas darbuotojams.

Fermentinis autolitinis plikinimas yra nekontroliuojamas bakterijų fermentais procesas. Fermentinis plikinimas yra kontroliuojamas procesas. Yra fermentinių preparatų, kurie pirmiausia veikia keratino ląsteles prie plaukų šaknų arba epidermio. Fermentai yra specifiniai savo veikloje ir yra aktyvūs siaurame temperatūros ir pH diapazone. Kadangi optimali plaukų šalinimo fermentais temperatūra yra artima bakterijų dauginimosi temperatūrai, būtina naudoti tam tikrą dezinfekavimo priemonę, kad būtų išvengta bakterijų dauginimosi [27].

Odų įmonėse fermentiniai procesai gali sukelti tam tikrų sunkumų. Fermentų poveikis gali būti labai stiprus, iš odos gali pasišalinti per daug baltymų ir iš dalies suirti kolagenas. Tada gautos odos būna plonos ir kietos. Jei fermento veikimas per silpnas, bus suardytas nepakankamas baltymų kiekis ir reikės papildomų operacijų, pvz. odos išbrinkinimas šarminiu būdu prieš pikeliavimą (po plikavimo) [27].

1.2.5. Oksidacinis plikinimas

Plaukų šalinimas gali būti atliekamas naudojant chemines medžiagas, tokias kaip vandenilio peroksidas ir natrio hipochloritas – oksidacinis plikinimas [37].

Kad šarminio vandenilio peroksido kaip potencialaus greito oksidacinio plaukų šalinimo agento, pakeičiančio natrio sulfidą, naudojimas būtų veiksminga ir greita plikavimo priemonė, reikalinga didelė natrio hidroksido koncentracija. Esant tokioms didelėms šarmų koncentracijoms, oda gali būti pažeista [38].

Naudojant vandenilio peroksidą (H_2O_2) plikavimo procesui, cheminis poveikis –S–S– ryšiui atsiranda dėl to, kad stipriai šarminėje terpėje iš vandenilio peroksido susidaro peroksianijonas. Vandenilio peroksido poveikis –S–S– ryšiui yra švelnesnis ir lėtesnis, lyginant su redukuojančiomis medžiagomis; Vandenilio peroksidas iš tikrųjų efektyviai veikia tik minkštąjį keratiną, esantį plauko šaknyje, o kietąjį plauko keratiną palieka nepaveiktą. Dėl šių priežasčių kalkių, kaip šarminės medžiagos naudoti negalima, nes imunizacijos procesas užkirstų kelią norimam –S–S– ryšio plaukų šaknyse suardymui, Tačiau naudojant natrio šarmą vietoj kalcio hidroksido, kolageno struktūra labiau išbrinksta. Oksidacinio plikavimo metu odos brinkimas yra kontroliuojamas, kontroliuojant tirpalo pH ir tai lemia išdirbtai odai būdingas fizines ir mechanines savybes panašias į įprastai plikintos odos savybes [39].

Oksidacinis plaukų šalinimas daug tirtas, tačiau iki šiol jo naudojimas yra labai ribotas, nes sunku pasiekti nuoseklius (pastovius) rezultatus. Apskritai galima teigti, kad sulfidams alternatyvų nėra daug, nes jas naudojant arba nepašalinami plaukai pilnai, arba turi neigiamos įtakos odos kokybei, arba pernelyg komplikvuota proceso kontrolė, arba susijusios išlaidos yra pernelyg didelės [33].

1.3. Odos nukalkinimas

Prieš pradėdant nukalkinimo procesą, oda būna chemiškai nuplikinama, esant pH 12,5, sulfidų ir kalkių turinčiame tirpale. Po plikimo proceso, odoje yra sulfidų ir kalcio junginių, kurie jungiasi su kolagenu, ir, kuriuos reikia pašalinti [40].

Po plikimo-kalkinimo proceso kalkių ar kitų odoje esančių šarmų nebereikia, todėl jų kokybiškai nepašalinus daugeliu atvejų tai neigiamai veikia vėlesnį odos tanidinimą – apdorojant odą chromo junginiais, jie jungiasi netolygiai, oda tampa kieta, žalia, nelanksti ir prastos kokybės [41].

Nukalkinimas yra vienas iš svarbiausių odos gamybos procesų, atliekamų po kalkinimo, siekiant pašalinti tik sorbuotas bei chemiškai surištas kalkes, paverčiant jas lengvai tirpiomis druskomis [42]. Tai yra kalkių neutralizavimo ir šalinimo procesas. Tipiškiausios kalkių šalinimo priemonės yra amonio sulfatas arba amonio chloridas. Odos nukalkinimo tikslai yra šie [43]:

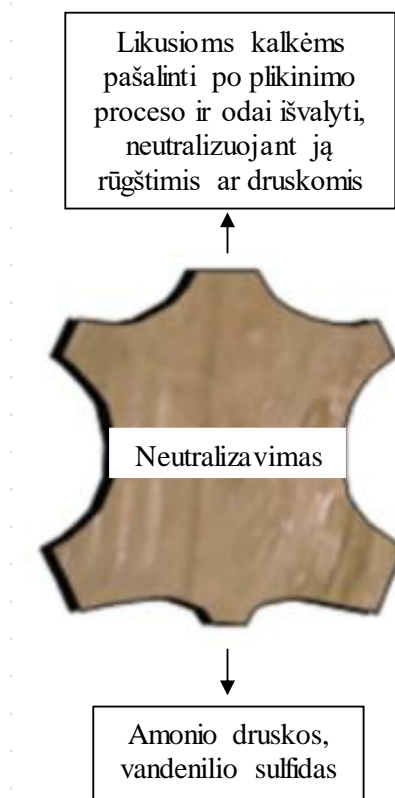
1. kalcio junginių pašalinimas;
2. pH mažinimas, ruošiant odą minkštinimui;
3. odos brinkimo pašalinimas.

Nukalkinimas atliekamas siekiant sumažinti ankstesnėje plikimo operacijoje naudotų kalkinimo medžiagų perteklių, naudojant rūgštis ir (arba) rūgštines druskas. Kalcis pašalinamas sumažinant pH vertę rūgštinėmis cheminėmis medžiagomis. Parūgštintus kolageną esant pH 12,5, amino grupės yra protonuojamos. Taigi teigiami krūviai neutralizuoja neigiamą krūvį turintį kolageną, o skaidulų struktūra atsidaro, todėl cheminės medžiagos lengviau prasiskverbia [40]. Kadangi pH turi būti lėtai mažinamas, šiam tikslui dažniausiai naudojamos amonio druskos. Minkštinimo metu odos apdorojamos proteolitiniais fermentais, siekiant atverti pluoštinę odų struktūrą, padidinant jų minkštumą [44].

Pagrindinis nukalkinimo veiksmas yra palaipsniui neutralizuoti šarmus odoje, išvengiant greitų pH pokyčių, galinčių suardyti odos struktūrą. Nukalkinimo procesas įvertinamas įpjaunant odą ir tikrinant pH. Neutralizuojant reikia pasiekti, kad odos pH būtų apie 8, o amonio druskų naudojimas ypač tinka šiam tikslui [4].

Apdorojant odą, neutralizacija atliekama, kad būtų pasiektas pH 8–9, iš išbrinkusių kolageno skaidulų būtų išlaisvintas surištas vanduo, iš odos būtų pašalintas kalcis bei, kad odą būtų galima minkštinti tripsinu [4]. Jei pH nukrenta žemiau šio lygio, oda gali patirti rūgštinį išbrinkimą ir gali išsiskirti toksiškas vandenilio sulfidas. Todėl kalkių šalinimo priemonės turi turėti buferinį poveikį, kad būtų galima reguliuoti nukalkinimo pH norimame diapazone [45].

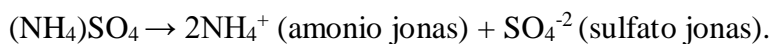
Paprastai šiame procese naudojamos 2–4 % amonio druskos (skaičiuojant nuo kalkintos odos masės) dėl jų efektyvumo ir pigumo. Taigi įprastinis nukalkinimo procesas tampa pagrindiniu $\text{NH}_3\text{-N}$ šaltiniu odos apdirbimo įmonių nuotekose [4].



1.6 pav. Neutralizavimo proceso atvaizdavimas: tikslas ir medžiagos [46]

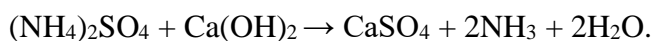
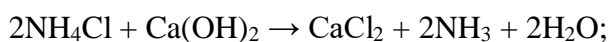
1.3.1. Amonio druskų panaudojimas

Kalkių šalinimo priemonės, tokios kaip amonio sulfatas ir amonio chloridas, juos naudojant reaguoja taip [47]:



Susidaręs amonio jonas gali laisvai prasiskverbti pro odos skerspjūvį.

Paprastai amonio druskos naudojamos kaip nukalkinimo priemonė, nes jos greitai įsiskverbia į odą ir turi gerą buferinį poveikį. Tačiau amonio druskų pagrindu pagamintos nukalkinimo medžiagos sudaro didelį kiekį amoniako, kuris gerai tirpsta vandenyje. Apie 70 % amonio jonų, išleidžiamų į odos įmonių nuotekas, susidaro naudojant amonio sulfatą neutralizavimo ir minkštinimo procesuose. Kai amonio druskos, tokios kaip amonio chloridas ir amonio sulfatas, naudojamos kaip nukalkinimo medžiagos, jos reaguoja su kalkėmis ir susidaro kalcio druska, amoniakas ir vanduo. Susijusios reakcijos pateikiamos žemiau [48]:



Reikia paminėti, kad antruoju atveju susidarančio kalcio sulfato tirpumas yra labai blogas, todėl naudojant amonio sulfatą jo dedamas perteklius ir tuomet susidaro dviguba druska $(\text{NH}_4)_2\text{CaSO}_4$, kurios tirpumas yra šimtus kartų didesnis nei CaSO_4 [48].

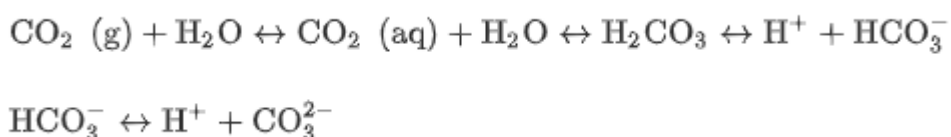
Kadangi amoniakas labai gerai tirpsta vandenyje, per didelis amoniakinio azoto išleidimas iš nuotekų sukelia ežerų, upių ir pakrančių vandenų eutrofikaciją ir mažina ištirpusio deguonies kiekį vandenyje. Be to, nuodingos amoniako dujos sudaro nesaugias darbo sąlygas ir sukelia tokias ligas kaip methemoglobinemija ir hepatinė encefalopatija. Taigi, amoniako kiekio mažinimas odos pramonėje yra svarbus aplinkos taršos kontrolei. Pašalinti amoniaką iš odos įmonių nuotekų dažnai yra labai sunku ir brangu. Taigi, norint išvengti amoniako susidarymo, reikia taikyti kitus neutralizavimo būdus [45, 48].

1.3.2. Kiti neutralizavimo būdai

Siekiant sumažinti amoniakinio azoto kiekį odos įmonių nuotekose, buvo kuriama daug nukalkinimo būdų nenaudojant amonio junginių. Tačiau dėl įvairių problemų nė vienas iš jų nebuvo panaudotas praktiškai. Mineralinės rūgšties pagrindu pagamintos kalkių šalinimo priemonės neišskiria amoniako, tačiau sunku kontroliuoti pH. Nukalkinimui anglies dioksidu reikia specialios įrangos ir jis tinkamas tik skeltos odos neutralizavimui. Nukalkinimas skruzdžių rūgšties, pieno rūgšties ar acto rūgšties pagrindu sukelia odos rūgštinį išbrinkimą, jei jų pridedama per daug [45, 49]. Boro rūgštis, kurios buferinė talpa yra maždaug pH 9, greitai prasiskverbia ir išbrinkina kalkintą odą. Tačiau Europos cheminių medžiagų agentūra ją įtraukė į labai didelį susirūpinimą keliančių medžiagų sąrašą, nes ji yra toksiška reprodukcijai [49].

Nukalkinimas anglies dioksidu paprastai laikomas praktišku būdu, kuris gali žymiai sumažinti šio proceso poveikį aplinkai. Galimas dalinis arba visiškas amonio druskų, naudojamų kaip nukalkinimo priemonė odoms, pakeitimas. Anglies dioksidas lengvai ištirpsta vandenyje, sudarydamas anglies rūgštį (silpną rūgštį), kuri sukelia pageidaujamą laipsnišką odų pH sumažėjimą [42].

Tik nedidelė ištirpusio anglies dioksido dalis egzistuoja kaip silpna rūgštis- H_2CO_3 , kuri gali disocijuoti dviem etapais (žr. 1.7 pav.) [42]:



1.7 pav. H_2CO_3 rūgšties disocijavimas

Dujinio anglies dioksido naudojimo pranašumai yra tokie, kad yra pakankamai paprasta proceso kontrolė, o dujos lengvai įpurškiamos į talpas (įrenginius), kuriose vykdomi procesai [50].

Visiškas amonio junginių pakeitimas nukalkinimu CO_2 negali būti taikomas apdorojant odas, kurių storis didesnis nei 1,5 mm. Be to, dalinis arba visiškas amonio junginių pakeitimas CO_2 nukalkinimui taip pat taikomas tik naujiems ir esamiems įrenginiams, kuriuose galima naudoti CO_2 nukalkinimo metodą arba juos galima modifikuoti [42, 50].

Palyginti su CO_2 dujomis, sauso ledo panaudojimas yra lengvai valdomas nukalkinimo procese ir yra ekonomiškasis. Šią technologiją odų apdirbimo įmonėse būtų lengviau pritaikyti nei dujinio CO_2 nukalkinimą. Sausas ledas (SD) yra bespalvė ir bekvapė medžiaga, kuri yra kieta anglies dioksido forma, sublimuojanti $-78\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje [51].

Toliau pateikiami nukalkinimo proceso SD pranašumai, palyginti su įprastu procesu [51]:

- nėra amoniako kvapo;
- amoniakinio azoto patekimo į nuotekas sumažinimas ir sumažinta dirvožemio nitrifikacija;
- taršos apkrovos (TDS, Cl⁻, BDS, ChDS) mažinimas nuotekose;
- nenaudojamas specialiai įrengtas būgnas ir nereikalaujama kvalifikuotų darbų;
- efektyvus kalkių šalinimas per trumpą laiką;
- paprastesnis nuotekų apdorojimas;
- sausu ledu apdorotos odos pasižymi geresniu pilnumu ir lygumu;
- techniškai ir ekonomiškai pagrįstas procesas.

Silpnos rūgštys

Amonio druskoms pakeisti gali būti naudojamos silpnos rūgštys, tokios kaip pieno, boro, skruzdžių, citrinų ir acto rūgštys arba organinių rūgščių esteriai [52]. Tyrimai parodė, kad odos, gautos naudojant skirtingas rūgštis ir amonio sulfatą, kokybiniai rodikliai buvo artimi vienas kitam kaip ir įprastai apdorotos odos [53].

Antra vertus, organinių rūgščių naudojimas nukalkinimo procese gali keisti apdorojimo tirpalo buferinį poveikį, turėti įtakos odos kokybei (gali būti sutrauktas išviršinis sluoksnis) ir padidinti BDS apkrovą nuotekose [51].

Visų pirma, nejonizuotos karboksirūgštys gali sukelti liotropinį išbrinkimą. Be to, karboksilo jonai dažnai reaguoja su kalcio jonais ir susidaro netirpi druska. Išimtis yra pieno rūgštis, kuri sudaro tirpią kalcio druską; taigi, ji gali būti naudojama kaip nukalkinimo priemonė [54].

Pieno rūgštis naudojimas neutralizavimo proceso metu ne tik sumažina naudojamą amonio druskos kiekį, bet ir yra naudingas odai. Pieno rūgštis, palaipsniui mažindama pH, sustiprina nepažeistą odos audinį, suteikdama odai puikias savybes. Puikus kalcio laktato, susidarancio iš kalkių ir pieno rūgštis, tirpumas leidžia greitai ir lengvai pašalinti kalkes. Rezultatas: minkštesnė oda, smulkesnė struktūra ir greitesnis nukalkinimo procesas be kalcio sulfato nuosėdų ant odos [55].

Peracto rūgštis veikia ir kaip kokybiška kalkių šalinimo priemonė. Kalkintos odos apdorojimas peracto rūgštimi leidžia pašalinti ne mažiau kalcio junginių nei naudojant amonio sulfatą ir kokybiškai neutralizuoti odą. Peracto rūgštis naudojimas visiškai sustabdo H₂S emisiją [53].

Sukurtas naujas odos nukalkinimo-minkštinimo metodas naudojant PAA (peracto rūgštį). Nustatyta, kad PAA kiekis kokybiniam odos nukalkinimui yra 0,75 % odos masės, kai PAA tirpalo pH 4,0. Nukalkinimo tirpalo kiekis turi įtakos proceso eigai, t. y. didesnis tirpalo kiekis pailgina procesą. Optimalus tirpalo kiekis yra 40 % nuo plikės masės. Nustatyta, kad nukalkinimas gali būti atliekamas plačiame temperatūrų diapazone (20–37 °C), o konkreti temperatūros reikšmė priklauso nuo kito odos apdirbimo etapo: odos minkštinimo. Nukalkinimo temperatūra turi būti 36–37 °C, kai odą minkštinimas atliekamas nukalkinimo tirpale [56].

Galima teigti, kad sukurtas naujas odų nukalkinimo būdas naudojant PAA yra efektyvesnis už įprastą naudojant amonio druskas ir gali būti įvardytas kaip ekologiškas. Rezultatai parodė, kad po kalkinimo ir PAA nukalkinimo tirpalo sumaišymo Na_2S kiekis nuotekose gali sumažėti apie du kartus [56].

1.4. Odų minkštinimas fermentais

Didėjant susidomėjimui aplinkai saugesniais procesais, odos pramonė pradėjo naudoti švaresnės gamybos koncepciją, kad sumažintų aplinkos poveikį bei cheminių medžiagų, vandens ir žaliavų nuostolius. Fermentų naudojimas odos apdirbimui tapo labai efektyvia priemone siekiant šių tikslų. Dar viena papildoma, bet ne mažiau svarbi žalingų medžiagų pakeitimo fermentais nauda – gaunami geresnės kokybės produktai [57].

Odos pramonė apdirbdama odą naudoja proteolitinius ir lipolitinius fermentus. Šių fermentų naudojimas siejamas su gyvūnų odos, kaip žaliavos, struktūra. Fermentai – naudojami nepageidaujamoms dalims pašalinti [58].

Pagrindiniai fermentai, kurie svarbūs odos pramonei, yra šie [37]:

- proteazės, nes hidrolizuoja dermatano sulfato baltyminę frakciją, todėl kolagenas tampa lengviau prieinamas vandeniui ir sumažina bazinio sluoksniu prisitvirtinimą. Be to, jos pašalina globulinius baltymus;
- lipazės, kurios hidrolizuoja poodyje (hipodermoje) esančius riebalus, aliejus ir taukus;
- keratinazės, kurios hidrolizuoja plauko ir epidermio keratiną ir ardo šios molekulės disulfidinius ryšius.

Odos yra apdorojamos fermentais, panašiais į esančius virškinimo sistemoje, kad suskaidytų baltymus. Dėl to jos tampa minkštesnės. Minkštinimo proceso trukmė labai priklauso nuo pageidaujamo gaminamos odos minkštumo. Kuo minkštesnė oda reikalinga, tuo ilgesnis minkštinimo procesas. Buvo žinoma, kad šiai procedūrai buvo naudojamos paukščių išmatos ir šunų fekalijos, kol nebuvo sukurtos pramoniniu būdu pagamintos cheminės medžiagos [59].

Minkštinimas yra viena iš svarbiausių procedūrų, atliekamų nukalkintoms odoms naudojant fermentinius preparatus, kurios metu pašalinami nepageidaujami komponentai ir atveriamos pagalbinės baltymų struktūros. Fermentinis minkštinimas padeda pagerinti odos savybes, t. y. vienodumą, jautumą, minkštumą, lankstumą, elastingumą ir kt., nes toks procesas dar labiau atveria odos pluošto struktūrą ir tokiu būdu užtikrina tikslingesnę tanidinančių medžiagų įsiskverbimą į odą. Todėl fermentinis minkštinimas yra svarbus odos gamybos proceso etapas ir jo negalima pakeisti jokia mechanine ar chemine procedūra [60].

Įprastose odos apdirbimo technologijose minkštinimo procesas pagrįstas proteazių naudojimu šarminėje terpėje. Pagrindinis minkštinimo tikslas – suskaidyti nestruktūrinius odos / kailių baltymus, tokius kaip albuminai, globulinai ir mukoidai ar tarpfibrilinės medžiagos, galiausiai palengvinant kolageno skaidulų suskaidymą, kad būtų lengviau prasiskverbti šikšninimo medžiagoms, taip odai suteikiant norimą pojūtį, minkštumą, lankstumą, elastingumą ir kitas būdingas savybes [57].

Minkštinimas yra svarbus procesas, kurio metu fermentai atlieka labai svarbų vaidmenį, kurių tikslas yra atpalaiduoti ir sudirginti ne kolageno odos struktūrą pašalinant tarpfibrilinių baltymų likučius.

Proteolitiniai fermentai – daugiausia naudojami minkštinimo procese. Jie padeda pašalinti kalkes ir kitus nekolageninius baltymus [61].

Įprastame minkštinimo procese odos minkštinimas atliekamas nukalkinimo tirpale, naudojant fermentinius preparatus, esant 30–37 °C temperatūrai ir pH 7,0–8,5. Proteazės ir amonio druskos mišinys dažniausiai naudojamas odos minkštinimo procese, kad būtų pasiektas maksimalus minkštinimo fermentų proteolizės aktyvumas ir buferinis poveikis. Tačiau amoniakinio azoto išmetimas į vandenį gali sukelti vandens ekosistemų eutrofikaciją. Po minkštinimo būtina nuplauti odas, kad būtų pašalinti nepageidaujami komponentai [60].

Tradiciskai visuotinai naudojamos odos minkštinimo technologijos remiasi tripsino, neutralių ir šarminių mikrobu proteazių panaudojimu, tačiau šios technologijos komplikotos dėl sudėtingo veikimo, riboto minkštinimo efektyvumo ir nepatenkinamų odos savybių. Todėl odos pramonė visada norėjo sukurti naują odos minkštinimo metodą, kad būtų pasiektas didelis minkštinimo efektyvumas ir puikios odos savybės [60].

Nauji pasiekimai šioje srityje apima fermentinių produktų naudojimą, kurie leidžia atlikti minkštinimą net esant rūgštiniam pH. Buvo nustatyta, kad rūgštinė proteazė iš *Aspergillus usarii* yra veiksmingesnė odos minkštinimo priemonė nei neutrali proteazė. Taip pat buvo tiriamas odos minkštinimas naudojant peracto rūgštį kalkių šalinimui, o tokiai odai minkštinti buvo pasiūlyta naudoti fermentinius preparatus, aktyvius rūgštinėje terpėje [57].

Tripsinas jau daugelį metų naudojamas odos minkštinimo procesuose, siekiant atverti baltymų struktūrą, pašalinti nekolageninius baltymus ir tarppluoštes medžiagas iš nukalkintų odų, kad šikšninimo medžiagos efektyviai įsiskverbtų ir susijungtų. Tripsinas laikomas tinkamiausiu fermentu odai minkštinti. Jis yra didelio hidrolizės specifiškumo endoproteazė. Fermentas pirmiausia hidrolizuoja peptidinius ryšius, esančius šalia arginino ir lizino liekanų, todėl jo proteolitinis gebėjimas yra vidutinio aktyvumo ir saugesnis nei kitų proteazių. Tačiau tripsino naudojimas odos gamyboje yra ribojamas dėl dviejų priežasčių [60].

1. Komercinis tripsino produktas daugiausia priklauso nuo jo ekstrahavimo iš galvijų kasos audinio. Šis procesas turi daug trūkumų, tokių kaip ribotas žaliavos prieinamumas, ekstrahuotų fermentų užterštumas įvairiais aktyvių fermentų komponentais, prastas pramoninių produktų partijos stabilumas, nemalonus kvapas, galima kryžminė infekcija ir pavojai žinduolių imunogeniškumui ir kt.
2. Dauguma komercinių produktų pasižymi plataus spektro aktyvumu, susijusiu su visais odų baltymų komponentais, o skirtingų komercinių produktų partijų kokybė labai skiriasi dėl gryninimo ir kitų kintamųjų.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Tyrimo objektas ir jo savybės

Tyrimui naudota druska konservuota (sūdyta) karvės oda. Tyrimui reikalingi bandiniai buvo atpjaunami iš trijų skirtingų odos vietų: krupono, sprando ir šonų. Analizėms naudojami bandiniai yra iš krupono dalies. Tai odos dalis, kuri storesnė, tankesnė bei stipresnė už kitas odos vietas, šitos vietos naudojimas analizėms numatytas standartu.

2.1.2. Naudotos medžiagos

Tyrimams naudotų medžiagų sąrašai pateikti 2.1 ir 2.2 lentelėse.

2.1 lentelė. Naudoti cheminiai reagentai

Medžiaga	Cheminė formulė	Medžiagos grynumas
Sieros rūgštis	H ₂ SO ₄	p. a./G. R. 96 %
Pieno rūgštis	CH ₃ CH(OH)COOH	p. a./G. R. 85 %
Druskos rūgštis	HCl	p. a./G. R. 37 %
Acto rūgštis	CH ₃ COOH	p. a./G. R. 99,5 %
Amonio sulfatas	(NH ₄) ₂ SO ₄	Chemiškai grynas 99 %
Natrio metasilikatas	Na ₂ SiO ₃	95 %
Natrio hidroksidas	NaOH	Chemiškai švarus 98,5 %
Natrio sulfidas	Na ₂ S	p. a./G. R. 60 %
Natrio chloridas	NaCl	p. a./G.R. 99,0 %
Natrio karbonatas	Na ₂ CO ₃	p. a./G. R. 99,0 %
Boro rūgštis	H ₃ BO ₃	99,5 %
Natrio acetatas	NaCH ₃ COO	p. a./G. R. 99,0 %
Kalcio hidroksidas	Ca(OH) ₂	Chemiškai švarus 99,0 %
Vario sulfatas	CuSO ₄	p. a./G. R. 99,0 %
Vandenilio peroksidas	H ₂ O ₂	p. a./G. R. 30,0 %
Karbamidas	CH ₄ N ₂ O	p. a./G. R. 99,5 %
p-dimetilaminobenzaldehidas	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CHO	p. a./G. R. 99,0 %
Izopropilo alkoholis	C ₃ H ₇ OH	p. a./G. R. 99,7 %
Azoto rūgštis	HNO ₃	Analitiškai švari, 70,0 %
Perchlorato rūgštis	HClO ₄	p. a./G. R. 75,0 %
Ortofosfato rūgštis	H ₃ PO ₄	p. a./G. R. 85,0 %
Kalio jodidas	KJ	p. a./G. R. 99,5 %
Natrio tiosulfatas	Na ₂ S ₂ O ₃	p. a./G. R. 99,0 %
Nikelio sulfatas	NiSO ₄	p. a./G. R. 99,0 %
Natrio formiatas	NaHCOO	p. a./G. R. 99,0 %

2.2 lentelė. Tyrimuose naudoti techniniai produktai

Medžiagos pavadinimas	Gamintojas (tiekėjas)
FP Oropo ON2	TFL Ledertechnik GmbH, Vokietija
Chromeco Extra	Codeyeco, Italija
Neutragene MG-120 (chromo junginių bazingumui didinti)	Codeyeco, Italija
Žibalas	Eurochemicals, Lietuva

2.1.3. Odų apdorojimo metodikos

Atliekant odų išdirbimo tyrimus dalis procesų buvo atliekami analogiškai visuose eksperimentuose. Šių procesų parametrai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Odų apdorojimo procesai ir jų parametrai

Odos išdirbimo procesas	Parametrai		
	Medžiagos pavadinimas ir kiekis, % odos masės (o. m.)	Proceso temperatūra, °C	Trukmė ir sąlygos
Plovimas	H ₂ O – 200	20–22	1 h maišoma nepertraukiamai, vanduo nupilamas
Atmirkymas	H ₂ O – 200; Na ₂ CO ₃ – 1,3, Na ₂ SiF ₆ – 1,5	20–22	0,5 h maišoma nepertraukiamai; 2 h laikoma ramybėje; 6 h maišoma nepertraukiamai ir tirpalas nupilamas
Plovimas	H ₂ O – 200	20–22	1 h maišoma nepertraukiamai, vanduo nupilamas
Plikinimas	H ₂ O – 100, Na ₂ SiO ₃ – 2; Na ₂ S (100 %) – 1	20–22	2 h maišoma nepertraukiamai 2 h maišoma nepertraukiamai
Dermos purenimas	H ₂ O – 50, NaOH – 0,5	20–22	20 h maišoma nepertraukiamai, tirpalas nupilamas
Plovimas	H ₂ O – 100 H ₂ O – 100	36–38	0,5 h maišoma nepertraukiamai, vanduo nupilamas 0,5 h maišoma nepertraukiamai, vanduo nupilamas
Neutralizavimas	Tyrimų metu buvo keičiami	36–38	Tyrimų metu buvo keičiami
Minkštinimas	H ₂ O – 100; FP Oropo ON2 – 0,15	36–38	1 h maišoma nepertraukiamai, tirpalas nupilamas
Plovimas	H ₂ O – 100 H ₂ O – 100	20–22	0,5 h maišoma nepertraukiamai, vanduo nupilamas 0,5 h maišoma nepertraukiamai, vanduo nupilamas
Pikeliavimas	H ₂ O – 100; NaCl – 5,5; HCOONa – 1; H ₂ SO ₄ – 0,5; H ₂ SO ₄ – 0,5; H ₂ SO ₄ – 0,5	20–22	15 min. maišoma nepertraukiamai; 20 min. maišoma nepertraukiamai; 15 min. maišoma nepertraukiamai; 15 min. maišoma nepertraukiamai; 5 h maišoma nepertraukiamai

2.3 lentelės tęsinys

Odos išdirbimo procesas	Parametrai		
	Medžiagos pavadinimas ir kiekis, % odos masės (o. m.)	Proceso temperatūra, °C	Trukmė ir sąlygos
Chrominimas	Chromeco – 6; Neutragene MG-120 – 0,35; H ₂ O – 100	20–22 20–22 59–61	20 h maišoma nepertraukiamai; 2 h maišoma nepertraukiamai; 2 h maišoma nepertraukiamai, tirpalas nupilamas
Plovimas	H ₂ O – 100	44–46	1 h maišoma nepertraukiamai, tirpalas nupilamas
Atsigulėjimas 24–48 h			

Pastaba: Palyginamiesiems tyrimams plikimas buvo atliktas naudojant kalcio hidroksidą (įprastinis plikimas): a) H₂O – 150 %, Ca(OH)₂ – 1,5 % 1 h, b) Na₂S – 1,5 % 2 h, c) H₂O – 50 %, Ca(OH)₂ – 1,5 % 21 h maišoma nepertraukiamai, maišymo temperatūra 25±2 °C.

2.1.4. Analizių metodai

2.1.4.1. Fermentinio preparato aktyvumo nustatymas

Fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumas nustatytas, naudojant modifikuotą Ansono metodą [62].

Fermentinio preparato tirpalas ruošiamas 0,1–1,0 g tiriamo fermentinio preparato ištirpinus nedideliame kiekyje universalaus buferinio tirpalo (0,1 mol/l koncentracijos, pH 9,5).

2 % natrio kazeinato tirpalas (substratas) gaminamas 2 g orausio natrio kazeinato ištirpinus 90 ml universalaus buferinio tirpalo (0,1 mol/l, pH 9,5). Reikiamas pH pasiekiamas panaudojus NaOH (1 mol/l) tirpalą. Tirpalas perpilamas į 100 ml matavimo kolbą ir praskiedžiamas iki žymos universaliu buferiniu tirpalu (0,1 mol/l, pH 9,5). Natrio kazeinato tirpimui pagreitinti, tirpalą galima maišyti magnetine maišykle ir pašildyti iki 70±1 °C. Tirpalą galima laikyti 2 dienas šaldytuve.

Fermento ar fermentinio preparato kiekis analizei parenkamas taip, kad susidarytų substrato perteklius, o optinio tankio vertė pamatavus spektrofotometru patektų į 0,2–0,6 absorbcinių vienetų intervalą (šarminėms proteazėms).

Universalus (0,1 mol/l) buferis gaminamas maišant vienodus acto rūgštis (0,1 mol/l), orto fosforo rūgštis (0,1 mol/l) ir boro rūgštis (0,1 mol/l) kiekius. Gaunamas buferinis tirpalas, kurio pH vertė yra maždaug 1,8. Pridedant skirtingus natrio šarmo (1 mol/l) tirpalo kiekius, gaunami buferiniai tirpalai, kurių pH vertės gali būti nuo 1,8 iki 12.

Tyrimas atliekamas į 2 mėgintuvėlius įpylus po 2 ml substrato ir patalpinus į termostatą (30,0±0,2 °C). Maždaug po 10 min į kiekvieną mėgintuvėlį įpilama po 2 ml fermento tirpalo, mėgintuvėliai supurtomi ir paliekami hidrolizei 10 min, 30,0±0,2 °C temperatūroje. Po 10 min hidrolizės į abu mėgintuvėlius pridedama po 4 ml trichloracto rūgštis (0,3 mol/l), kad nutraukti fermentinę reakciją ir nusodinti baltymą bei hidrolizės reakcijos produktus. Mišinys greit permaišomas ir visiškai nusėdimui mėgintuvėliai su mišiniu laikomi 30 °C temperatūroje dar 20 min. Tada mėgintuvėlių turinys filtruojamas per mažus piltuvėlius su popieriniu filtru į sausus mėgintuvėlius. Filtratas turi būti visiškai skaidrus.

Kontrolinis bandinys: į 2 ml fermentinio tirpalo (to paties praskiedimo) pridedama 4 ml trichloracto rūgšties, laikoma termostate 30 °C, 10 min, tada pridedama 2 ml substrato. Po 20 min termostate filtruojama.

Kolorimetrinė analizė atlikta spektrofotometre (Spektrofotometras Genesis 8, Spectronic Unicam, JAV) nustatant 280 nm bangos ilgį, 1 cm pločio kiuvetėse.

Gradavimo grafikas sudaromas tirozino ekvivalentui (t. y. optinis tankis, kurį duotų 1 μmol tirozino 1 l standartinio tirpalo). Tirozino gradavimo grafikas pateikiamas 1 priede.

Proteolitinis aktyvumas (PA) vnt./g arba vnt./ml apskaičiuojamas pagal 2.1 formulę.

$$PA = D \cdot 4 \cdot TE \cdot 10 \cdot m \cdot 1000; \quad (2.1)$$

čia D – optinis tankis; 4 – mišinio santykis (fermento : substrato : trichloracto r.); TE – tirozino ekvivalentas, nustatomas pagal gradavimo grafiką (koeficientas iš lygties); 10 – hidrolizės reakcijos laikas, min; m – fermentinio preparato kiekis, paimtas proteolizei (mg/ml fermentinio tirpalo); 1000 – pervedimo koeficientas, gautų vienetų vienam g fermentinio preparato.

2.1.4.2. Odos suvirimo temperatūros iki 100 °C nustatymas

Odos suvirimo temperatūra – nustatoma naudojant standartinį metodą [63].

Iš odos bandinio atpjaunami trys lygiagretūs bandiniai odos suvirimo temperatūrai nustatyti, t. y. atpjaunamos juostelės, kurios yra apie 5 cm ilgio ir 3 mm pločio. Šios juostelės yra įtvirtinamos specialiaame įrenginyje, skirtame suvirimo temperatūrai nustatyti. Tuomet pripildžius indą distiliuotu vandeniu, pritvirtintos juostelės panardinamos į jį ir įjungiamas kaitinimas. Vanduo kaitinamas 3–4 °C/min greičiu. Kaitinama iki tam tikros temperatūros, kurioje oda pradeda suvirti (suverdant juostelė staigiai pradeda trumpėti). Prasidėjus tokiam trumpėjimui užgęsta indikacinė lemputė ir užrašoma temperatūros vertė. Apskaičiuojamas trijų juostelių gautų suvirimo temperatūrų vidurkis.

2.1.4.3. Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas

Suvirimo temperatūros virš 100 °C nustatymas skiriasi tuo, kad vietoj vandens naudojamas glicerolis [64].

Po chrominimo proceso pusbaminio suvirimo temperatūra turi būti didesnė nei 100 °C, todėl vanduo netinka ir keičiamas gliceroliu, o nustatymo metodika yra analogiška kaip ir nustatant suvirimo temperatūrą iki 100 °C

2.1.4.4. Kolageninių baltymų kiekio nustatymas

Kolageniniai baltymai yra nustatomi, nustatant hidroksiprolino kiekį, kuris susidaro po tirpaluose esančių baltymų hidrolizės. Hidroksiprolino kiekio nustatymui taikoma R. Zaides modifikuota R. Naiman ir M. Logan metodika [65].

Po tam tikrų odos apdorojimo procesų (neutralizacijos, pikeliavimo) imta 25 ml tiriamojo tirpalo. Tirpalas supilamas į porcelianinę lėkštutę ir išgarinamas virš vandens vonios. Gautas sausas likutis suplaunamas su 10 ml 6 mol/l druskos rūgštimi, supilamas į atsparų kaitinimui mėgintuvėlį ir užlydomas, taip gaunama ampulė. Paruoštos ampulės dedamos į džiovinimo spintą bandinių hidrolizei ir laikomos 6–10 val. 120 °C temperatūroje (tikslinga palikti nakčiai).

Po hidrolizės ampulės atidaromos, į jas įberama apie pusę arbatinio šaukštelio aktyvuotos anglies, hidrolizatai supurtomi ir paliekami 15 min. ramybėje. Tada jie filtruojami į porcelianines lėkšteles, praplaunant ampules distiliuotu vandeniu po tris kartus ir surenkant plovimo vandenį į tą pačią porcelianinę lėkštelę.

Lėkštelės turinys išgarinamas virš vandens vonios. Gautas sausas likutis suplaunamas distiliuotu vandeniu ir praskiedžiamas iki 50 ml (praskiedimas priklauso nuo tikėtino gauti rezultato). Gautas tirpalas filtruojamas ir naudojamas tolimesnei analizei.

Į du mėgintuvėlius įpilama po 1 ml nufiltruoto tiriamojo tirpalo, o į kitus du – po 1 ml distiliuoto vandens. Į visus mėgintuvėlius įpilama po 0,5 ml 0,05 mol/l vario sulfato, po 0,5 ml 2,5 mol/l natrio šarmo tirpalo ir po 0,2 ml 4 % vandenilio peroksido tirpalo. Mėgintuvėliai 5 min. purtomi, po to 5 min. laikomi ramiai. Vėliau 10 min. laikomi 70±1 °C temperatūros vandens vonioje, retkarčiais supurtant. Išėmus iš vandens vonios mėgintuvėliai atvėsunami ir į juos įpilama po 0,5 ml 0,01 mol/l karbamido tirpalo, jie supurtomi ir paliekami 5–10 min. ramybės būklėje. Po to įpilama po 0,8 ml 8 N sieros rūgšties tirpalo bei po 2,5 ml 5 % p-dimetilaminobenzaldehido tirpalo izopropilo alkoholyje. Mėgintuvėliai 22 min. laikomi 70 °C temperatūros vandens vonioje, vėliau atvėsunami iki 20 °C ir fotokolorimetruojami. Optinis tankis matuojamas fotokolorimetru GENESYS 8 (Spectronic, JAV), esant bangos ilgiui 558 nm.

Hidroksiprolino kiekis randamas iš gradavimo kreivės (žr. priedą Nr. 2).

Odos kolagene yra 12,8 % hidroksiprolino kiekio, todėl norint apskaičiuoti kolageninių baltymų kiekį, gautą hidroksiprolino kiekį reikia padauginti iš koeficiento 7,8.

Kolageninių baltymų kiekis (KB) apskaičiuojamas:

$$KB = \frac{a \cdot x \cdot y \cdot c \cdot 1000}{z \cdot b}; \quad (2.2)$$

čia x – praskiedimo kiekis, ml; y – likusio tirpalo tūris po odos apdorojimo, ml; z – likusio tirpalo tūris supiltas į porcelianinę lėkštutę (po odos apdorojimo), ml; a – hidroksiprolino kiekis hidrolizate, g/ml; b – odos bandinio masė, g; c – koeficientas hidroksiprolinui perskaičiuoti į kolageninius baltymus, kuris lygus 7,8).

2.1.4.5. Poringumo nustatymas

Odos poringumui (akytumui nustatyti) bandinys specialiai paruošiamas: bandinio struktūrai užfiksuoti naudojamas acetonas. Odai džiūstant įprastai, jos dermos struktūra ženkliai keičiasi.

Odos poringumas nustatomas po tam tikrų odos išdirbimo procesų, pvz. pikeliavimo ir chrominimo. Tyrimui naudojami odos bandiniai įmerkiami į 4 kartus didesnę acetono kiekį, taip, kad būtų visiškai apsemti ir laikomi 3 paras eksikatoriuje. Kas 24 valandas acetonas pakeičiamas nauju. Po 3 parų odos bandiniai ištraukiami iš eksikatoriaus, ištiesiami traukos spintoje esant kambario temperatūrai ir paliekami džiūti kol išgaruos acetonas. Visiškai išdžiūvus odos gabalėliams, jie supjaustomi į 4,0 x 4,0 cm dydžio gabalėlius (po tris gabalėlius iš vieno odos bandinio), išmatuojamas gabalėlių storis ir paskaičiuojamas tūris. Taip paruošti odos gabalėliai dedami į eksikatorių su kalio bichromato tirpalu bandiniams kondicionuoti.

Poringumui nustatyti imama po vieną gabalėlį iš eksikatoriaus. Pirmiausiai bandinys pasveriamas analitinėmis svarstyklėmis, užfiksuojamas svoris, tada dedamas į stiklinę plačiu dugnu ir užpilamas žibalu taip, kad žibalo aukštis stiklinėje būtų 3 kartus didesnis nei ištiesto ant stiklinės dugno odos bandinio aukštis. Paruošta stiklinė įstatoma į eksikatorių, kuriame galima sudaryti vakuumą. Tuomet vandens siurbliu yra sudaromas vakuumas ir laikoma 5 minutes. Ištrauktas iš žibalo odos gabalėlis švelniai nusausinamas filtriniu popieriumi (nespaudžiant, tik pašalinant žibalo perteklių) ir iš karto pasveriamas. Gautas masių skirtumas yra lygus žibalo masei, kuri esant vakuumui įsiskverbė į odos poras. Naudojant apskaičiuotą bandinio tūrį ir žibalo tankį ($0,798 \text{ g/cm}^3$) paskaičiuojamas vidutinis odos poringumas (P) išreikštas procentais, %:

$$P = \frac{V_{\bar{z}}}{V_{ob}} \cdot 100; \quad (2.3)$$

čia $V_{\bar{z}}$ – sorbuoto žibalo tūris, ml; V_{ob} – apskaičiuotas bandinio tūris, ml.

2.1.4.6. Masės pokyčio įvertinimas

Masės pokytis nustatytas gravimetriškai, odos bandinį pasveriant prieš ir po odos apdorojimo proceso, pvz. neutralizavimo. Masės pokytis (%) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$MP = \frac{m_{prieš} - m_{po}}{m_{prieš}} \cdot 100; \quad (2.4)$$

čia $m_{prieš}$ – bandinio masė prieš procesą, g; m_{po} – bandinio masė po proceso, g.

2.1.4.7. Odos pH nustatymas

Odos bandinys supjaustomas smulkiais gabalėliais (maždaug $3 \times 3 \text{ mm}$), kurie pasveriami kūginėje kolboje, kad masė būtų apie 5,0 g ($5,0 \pm 0,1$). Matavimo cilindru į kūginę kolbą pripilama 100 ml (20 ± 2) °C temperatūros distiliuoto vandens. Rankomis kūginė kolba gerai purtoma apie 30 s, kad gabaliukai tolygiai sudrėktų. Tada kūginė kolba su odos gabalėliais dedama į purtyklę ir mechanškai purtoma nuo 6 iki 6,5 valandų. Praėjus nurodytam laikui leidžiama ekstraktui nusistovėti. Skystoji fazė nupilama pH matavimui, kad joje neliktų odos gabalėlių [66].

Užtikrinama, kad ekstraktas yra kambario temperatūros (20 ± 2) °C. Iš karto po maišymo elektrodas panardinamas į ekstrakto tirpalą ir pH matuokliu nustatoma pH vertė. Rodmenys nuskaitomi per 30–60 s.

2.1.4.8. Neutralizavimo lygio įvertinimas fenolftaleinu

Neutralizacijos procesui įvertinti, t. y. nustatyti odoje šarmų neutralizavimo lygį, naudotas indikatorius fenolftaleinas.

Po neutralizacijos proceso atpjaunamas odos bandinio gabalėlis, ant pjūvio užlašinamas fenolftaleinas ir stebimas pjūvio nusidažymas. Jei pjūvis nenusidažo rausva (rožine) spalva, tai reiškia, kad neutralizacija yra pilna. Nusidažius pjūviui ar jo daliai rožine spalva – neutralizacijos procesas vertinamas pagal nudažytos pjūvio dalies storį.

2.1.4.9. Chromo junginių kiekio odoje nustatymas

Cr_2O_3 kiekis odoje nustatomas pagal galiojantį standartą [67].

Tiksliai atsveriamą (užrašoma kaip m_0) 0,5–0,6 g išdirbtos odos (oda supjaustoma 2 x 2 mm gabalėliais) ir sudedama į kūginę kolbą, kurios talpa 500 ml. Į ją supilama 10 ml koncentruotos azoto rūgšties (~70 %) ir paliekama stovėti 4–5 min. Supilama 15 ml koncentruotų sieros (~96 %) ir perchlorato (60–70 %) rūgščių mišinio ir kolba dedama ant kaitinimo plytelės ją uždengus piltuvėliu. Kaitinama vidutiniškai kaitriai kol reakcijos mišinio spalva pasikeičia iš žalsvos į oranžinę.

Vyksta reakcija: $14\text{Cr}(\text{OH})_3 + 6\text{HClO}_4 \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 14\text{H}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Po to kaitinamas šiek tiek sumažinamas ir dar kaitinama mažiausiai 2 min. Kolba nuimama nuo plytelės ir vėsinama oro sąlygomis apie 10 min. Į kolbą įpilama apie 200 ml distiliuoto vandens ir ji vėl dedama ant kaitinimo plytelės. Kaitinama kol užverda ir leidžiama švelniai virti apie 10 min. kol iš tirpalo pasišalina visas susidaręs chloras.

Atvėsinama ir įpilama 5 ml ortofosforo rūgšties (~90 %) geležies jonams maskuoti.

Analizuojama jodometriškai. Į kolbą įpilama 20 ml kalio jodido tirpalo (100 g/l), kolba uždengiama piltuvėliu ir paliekama stovėti tamsoje 10 min.

Vyksta reakcija: $2\text{H}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KI} \rightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{K}_3\text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Titruojama 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalu tol, kol kolboje esančio tirpalo spalva tampa šviesiai žalsva.

Vyksta reakcija: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{KI}$.

Kaip indikatorius naudojamas 1 % koncentracijos krakmolo tirpalas. Užrašomas titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis (ml).

Cr_2O_3 kiekis, (%) apskaičiuojamas taip:

$$Cr_2O_3 = \frac{V \cdot 0,00253 \cdot 100}{m_0}; \quad (2.5)$$

čia V – titravimui sunaudoto 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato kiekis, ml; 0,00253 – Cr_2O_3 kiekis atitinkantis 1 ml 0,1 mol/l koncentracijos natrio tiosulfato tirpalo, g/ml; m_0 – išdirbtos odos kiekis, g.

2.1.4.10. Chromo junginių kiekio tirpale nustatymas

Cr_2O_3 kiekis chrominimo tirpaluose nustatomas pagal metodiką, aprašytą literatūroje [68].

Į kūginę 250 ml talpos kolbą įpilama 5 ml tiriamo tirpalo, 10 ml I M NaOH tirpalo ir 4 ml 4 % H_2O_2 tirpalo. Kolba uždengiama ant elektrinės plytelės ir tirpalas 3 min. virinamas. Nuėmus mėginį nuo elektrinės plytelės įpilama 5 ml 5 % NiSO_4 tirpalo ir virinama dar 3 min. Baigus virinti į mėginį įpilama 20 % koncentruoto H_2SO_4 tirpalo tiek, kad nuosėdos pilnai ištirtų. Galiausiai įpilama 5 ml 10 % KI tirpalo.

Bandinys titruojamas 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalu, naudojant 1 % krakmolo tirpalo indikatorių. Cr_2O_3 tirpale, g/l apskaičiuojamas taip:

$$Cr_2O_3 = \frac{a \cdot 0,002533 \cdot 1000}{v}; \quad (2.6)$$

čia a – sunaudoto titruoti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo kiekis, ml; V – paimto analizei tirpalo kiekis, ml; 0,002533 – Cr_2O_3 kiekis (g) atitinkantis 1 ml 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpalo.

2.1.4.11. Infraraudonoji spektrinė analizė

Po chrominimo proceso chromintos odos bandiniai tirti infraraudonosios spektroskopijos analizės metodu. Bandiniai analizei paruošiami taip pat kaip ir akytumo nustatymui.

Iš odos mėginio, kuris yra užfiksuotas acetonu ir 24 val. išlaikytas eksikatoriuje su kalio bichromatu, išpjauamas maždaug 5 x 5 mm dydžio gabalėlis, kad būtų galima užrašyti IR spektrą. Nuo gabalėlio atskiriamas 0,9–1 mm storio viršutinis odos sluoksnis, kurio apatinis paviršius yra naudojamas analizei. IR atspindžio spektrams gauti – naudojamas spektrometras Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX (JAV).

Analizei parenkami tokie parametrai: skiriamoji geba 1 cm^{-1} , skenavimo greitis $0,2 \text{ cm/s}$, skenavimų skaičius – 16 kartų.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Fermentų naudojimas odų minkštinimui

Paskutinius kelis dešimtmečius fermentai jau yra įprasta medžiaga odoms minkštinti po neutralizavimo. Paprastai yra naudojami šarminėje terpėje aktyvus proteolitinio veikimo fermentai [69].

Dėl šios priežasties šiame tiriamajame darbe buvo naudotas įprastai odoms minkštinti taikomas fermentinis preparatas Oropon ON2.

Šis fermentinis preparatas yra skirtas naudoti pakankamai siaurai apibrėžtomis sąlygomis – t. y. įprastu būdu nukalkintam odos puscgaminui, kuris buvo plikintas naudojant kalkes ir natrio sulfidą ir neutralizuotas naudojant amonio sulfatą.

Kadangi atliekant kitokiu būdu gautos plikės neutralizavimą įvairiomis medžiagomis, po neutralizavimo prieš minkštinimą sąlygos (tirpalo pH, plikės pH) gali būti įvairios, reikia žinoti naudojamo fermento aktyvumą tokiose sąlygose ir, atitinkamai, jo galimybes būti veikliu.

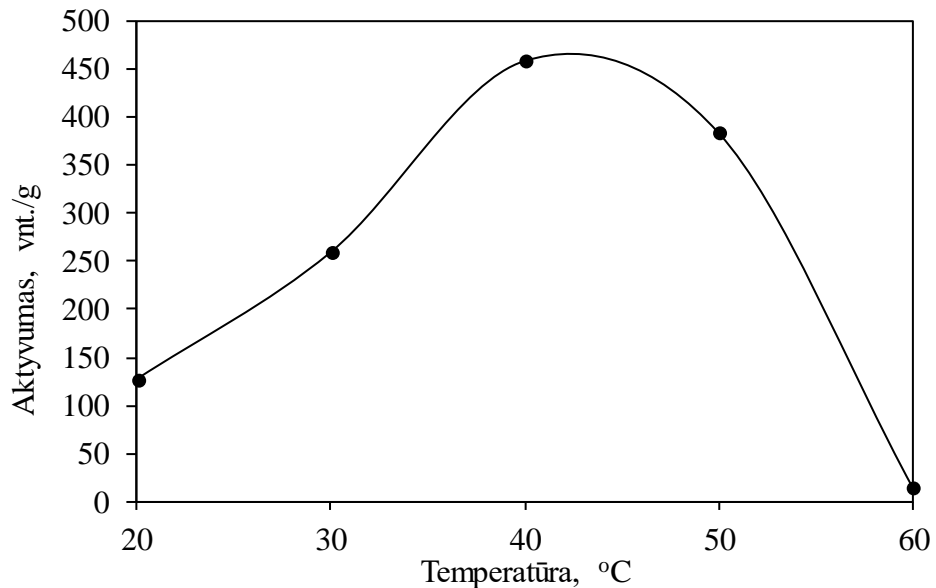
Fermentų aktyvumas gali priklausyti nuo daugelio faktorių, tokių kaip: temperatūra, pH ir koncentracija.

Fermentai geriausiai veikia, esant optimaliai temperatūros ir pH vertei. Kita vertus, esant neoptimalioms sąlygoms, fermentas gali prarasti gebėjimą prisijungti prie substrato.

Tyrimo metu nustatyta fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros ir pH. Gauta fermento optimali temperatūros ir pH vertė pateikta 2.1, 2.2 paveiksluose.

2.2.1.1. Temperatūros įtaka fermento aktyvumui

Kaip ir daugelio cheminių reakcijų atveju, fermentų katalizuojamos reakcijos greitis didėja, didėjant temperatūrai. Tačiau aukštoje temperatūroje greitis vėl pradeda mažėti, nes fermentas denatūruoja ir nebegali veikti. Tai matyti ir žemiau esančiame paveiksle (žr. 2.1 pav.).

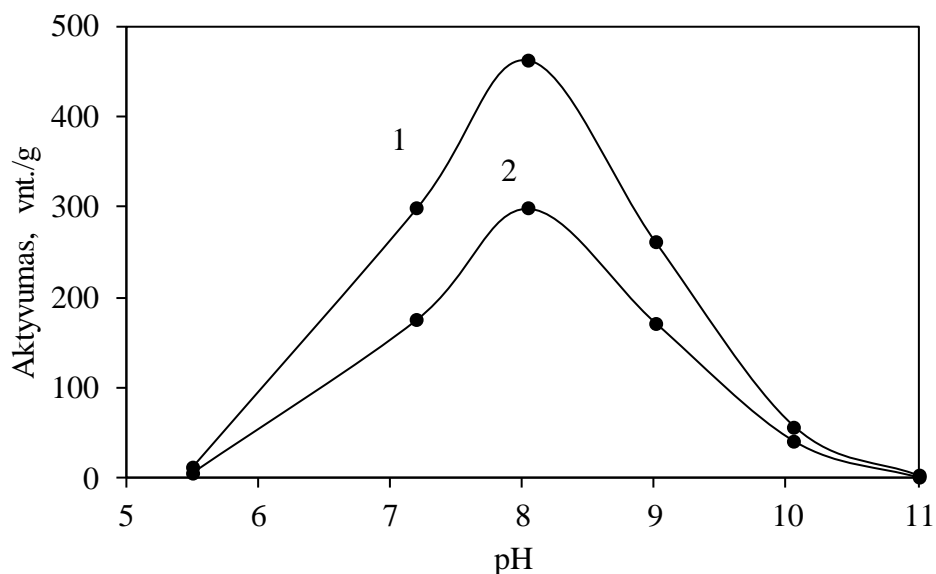


2.1 pav. Fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumo priklausomybė nuo temperatūros

Kylant temperatūrai, didėja fermento aktyvumo greitis. Optimalus aktyvumas pasiekiamas, esant optimaliai fermento temperatūrai. 2.1 paveiksle matyti, kad temperatūrai didėjant nuo 20 °C iki 40 °C, didėja fermento aktyvumas ir toliau kylant temperatūrai, aktyvumas pradeda mažėti. Taigi fermentinio preparato Oropon ON2 optimalus aktyvumas yra 459 vnt./g, kai aplinkos fermento temperatūra – 40 °C. Esant aukštesnei ar žemesnei temperatūrai fermento aktyvumas yra mažesnis.

2.2.1.2. pH įtaka fermento aktyvumui

Panašiai yra ir su aplinkos pH įtaka fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumui. PH pokyčiai taip pat keičia fermento struktūrą. Kiekvienas fermentas geriausiai veikia esant tam tikrai pH vertei. Optimalus pH fermentui veikti priklauso ir nuo to, kur jis veikia.



2.2 pav. Fermentinio preparato Oropon ON2 priklausomybė nuo aplinkos pH

2.2 paveiksle matyti, kad didėjant aplinkos pH, didėja ir fermentinio preparato aktyvumas. Šiame paveiksle matyti, kad esant pH 8,04, gaunamas didžiausias fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumas. Tolesnis pH didinimas lemia staigų aktyvumo sumažėjimą. Iš 2.2 paveikslo matyti, kad esant pH vertei 11, fermento aktyvumas lygus 0 vnt./g, įvyko fermento denatūracija (prastas fermento aktyvumas).

Taigi, atlikus fermentinio preparato aktyvumo tyrimą nustatyta, kad gauta optimali temperatūros vertė yra 40 °C, o optimali pH vertė – 8,04. Atliekant odos neutralizavimą-minkštinimą, naudojant fermentinį preparatą Oropon ON2, kad vyktų kokybiškas odos minkštinimas ir fermento veikimas, procesas turi būti atliekamas 36–40 °C temperatūroje. Aplinkos pH turi būti tarp 7 ir 9, tuomet fermento aktyvumas nors yra ir mažesnis nei esant optimaliam aplinkos pH, bet išlieka pakankamai aktyvus.

2.2.2. Neutralizavimo metodo paieškomieji tyrimai

Nors žinoma, kad odos išdirbimo pramonė yra vienas iš pirmaujančių ekonomikos sektorių daugelyje šalių, vis labiau didėja susirūpinimas dėl aplinkosaugos ir įvairių teršalų išmetimo į odos apdirbimo įmonių nuotekas [70]. Iš literatūros apžvalgos matyti, kad amonio druskų naudojimas, sudaro didelį nuotekų užterštumą. Amoniakų užterštos nuotekos yra žalingos aplinkai, todėl ieškomos ir bandomos įdiegti kitos neutralizavimo procesui tinkamos medžiagos, kurias būtų galima pritaikyti šiai procedūrai, negaunant prastesnių odos savybių. Tokios galimybės ypač susidaro, kai plikintoje odoje apskritai nėra kalcio junginių ir jų pašalinimo problema neegzistuoja.

Literatūros apžvalgoje buvo analizuoti įvairūs neutralizacijos metodai, leidžiantys naudoti mažiau amonio sulfato druskos arba visiškai jos atsisakyti. Mokslinių tyrimų duomenimis pagrindinės amonio sulfatą keičiančios medžiagos yra anglies dioksidas, sausas ledas, silpnos rūgštys ir organinių rūgščių esteriai. Remiantis šia informacija, tyrimo metu buvo atliekama odos neutralizacija naudojant skirtingas šio proceso metodikas. Pirmiausiai atliktas kontrolinis (įprastas) neutralizacijos procesas, kad būtų galima palyginti gaunamos odos kokybę su odos kokybe po kitų, pasirinktų neutralizavimo metodų. Kita kryptis – amonio sulfato kiekio mažinimas, t. y. neutralizacija vykdoma mažinant šios druskos nuo 4 % iki 1 %.

Kadangi neutralizavimo CO₂ laboratorijoje nėra galimybės atlikti, todėl neutralizavimui buvo pasirinktos silpnos rūgštys, tokios kaip boro rūgštis, pieno rūgštis ir acto rūgštis.

Pirmajam eksperimentui pasirinkti tokie neutralizavimo variantai (žr. 2.4 lentelę):

2.4 lentelė. Pirmajame eksperimente neutralizacijai naudoti būdai ir parametrai

Neutralizavimo būdai ir parametrai			
1 (kontrolinis)	2	3	4
H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, (NH ₄) ₂ SO ₄ – 2 %, 30 min; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 2 %, 30 min; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, (NH ₄) ₂ SO ₄ – 2 %, 1 val.; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %, 1 val.; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, CH ₃ CH(OH)COOH – 2,4 %, 30 min; CH ₃ CH(OH)COOH – 2,4 %, 30 min; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.

2.2.2.1. Neutralizavimo būdo įtaka neutralizavimo kokybei

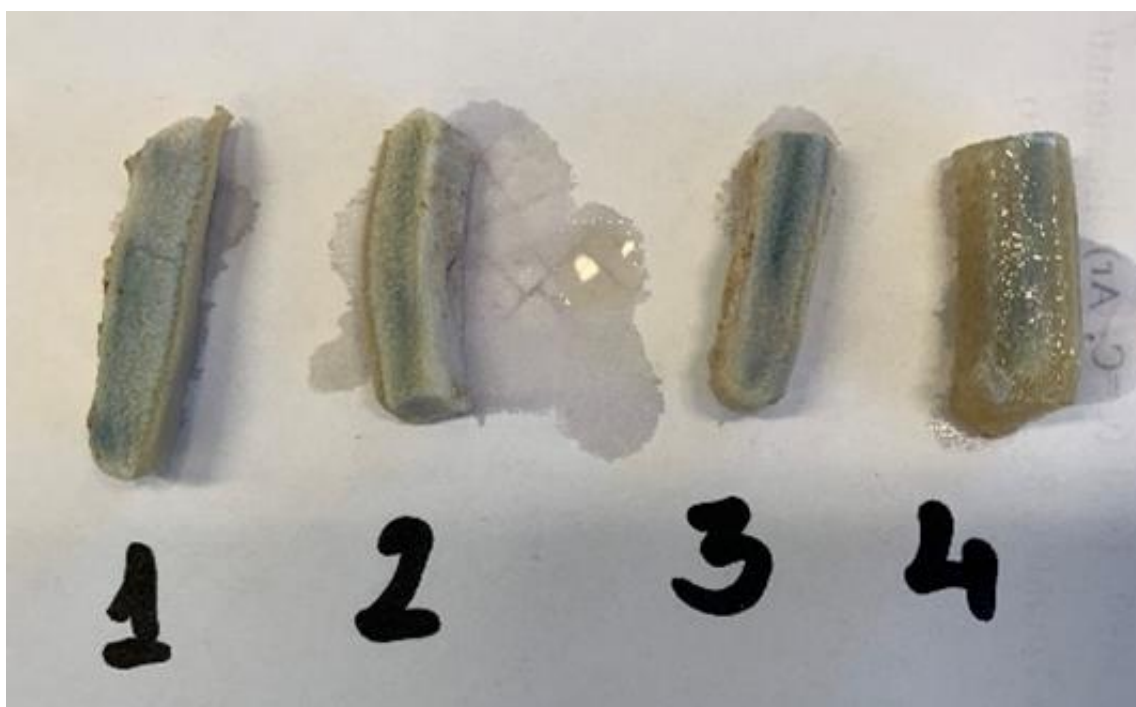
Kadangi po plikinimo-kalkinimo proceso odos pH yra 12–12,5, o neutralizavimo metu reikia ne tik pašalinti likusias kalkes odoje, bet ir sumažinti odos pH iki 8–9, tai nukalkinimo proceso pabaigoje yra patikrinamas neutralizacijos lygis. Jis patikrinamas įpjaunant odą ir naudojant indikatorių fenolftaleiną, siekiant nustatyti odos „kalkių ruožą“, kai užlašinus ant pjūvio indikatorius, rausvos spalvos nebuvimas reiškia visišką odos nukalkinimą [71].

Taigi odas neutralizuojant, naudojant mažesnę amonio sulfato kiekį nei įprastai, svarbus odos pH po neutralizacijos ir neutralizacijos proceso pilnumas. Gauti odos ir neutralizavimo tirpalo po proceso pH matavimo rezultatai pateikti 2.5 lentelėje.

2.5 lentelė. Odos bandinių ir tirpalų pH po pirmajame eksperimente naudotų neutralizavimo būdų

Neutralizavimo būdas	Bandinio pH	Tirpalo pH
1	8,36	8,52
2	8,54	8,82
3	8,83	9,09
4	3,51	3,01

Po neutralizacijos, apdorojus odą amonio sulfatu, gautas odos pH visais apdorojimo būdais yra 8–9, tik naudojant mažiausią amonio sulfato kiekį (1 %) neutralizavimo procesui, gautas tirpalo pH viršija 9. Odą apdorojus tik pieno rūgštimi, bandinio ir tirpalo pH po neutralizacijos sumažėjo iki 3, tai reiškia, kad įvyko rūgštinis odos išbrinkimas, nes po apdorojimo bandinio masė beveik nesiskyrė nuo išbrinkusios kalkinimo metu bandinio masės (žr. 2.6 lentelę). Visais atvejais pasiekta pilna neutralizacija – nei vieno bandinio pjūvis nenusidažė rausva spalva (žr. 2.3 pav.).



2.3 pav. Odos pjūvių nusidažymas fenolftaleinu kai neutralizacijai dėta: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 4 % (kontrolinis); 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2 %; 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %; 4 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 4,8 %

2.6 lentelė. Masės pokyčio priklausomybė nuo neutralizavimo būdo

Neutralizavimo būdas	Masės pokytis, %
1	-8,03
2	-9,86
3	-7,79
4	-2,24

Kiti neutralizacijos būdai tyrimams buvo parinkti derinant mažesnio kiekio amonio sulfato naudojimą kartu dedant silpnų rūgščių. Taip pat buvo atsižvelgta (remiantis aukščiau pateiktais rezultatais), kad naudotas akivaizdžiai per didelis pieno rūgštis kiekis – per daug sumažėjęs pH (iki rūgštinės terpės), todėl pasirinktas būdas dedant žymiai mažiau pieno rūgštis.

Tyrimo metu antrajam neutralizacijos procesui naudoti tokie būdai dedant silpnų rūgščių (žr. 2.7 lentelę):

2.7 lentelė. Antrajame eksperimente neutralizacijai naudoti būdai ir parametrai

Neutralizavimo būdai ir parametrai			
5	6	7	8
H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %, 20 min.; CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %, 20 min.; CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 % 20 min.; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, H ₃ BO ₃ – 1,5 %, 30 min.; H ₃ BO ₃ – 1,5 %, 30 min.; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 % 20 min.; NaCH ₃ COO – 0,15 %, CH ₃ COOH – 1 % 20 min.; NaCH ₃ COO – 0,15 %, CH ₃ COOH – 1 % 20 min.; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H ₂ O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, NaCH ₃ COO – 0,2 %, CH ₃ COOH – 1,5 % 20 min.; H ₃ BO ₃ – 1,5 % 20 min.; CH ₃ CH(OH)COOH – 0,4 % [48], 20 min.; H ₂ O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.

2.8 lentelė. Odos bandinių ir tirpalų pH po antrajame eksperimente naudotų neutralizavimo būdų

Neutralizavimo būdas	Bandinio pH	Tirpalo pH
5	6,86	4,26
6	8,59	8,18
7	4,28	4,51
8	4,90	4,52



2.4 pav. Odos pjūvių nusidažymas fenolftaleinu kai neutralizacijai dėta: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 1,6 % ; 2 – H_3BO_3 – 3 % ; 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, NaCH_3COO – 0,3 %, CH_3COOH – 2 % ; 4 – NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 1,5 %, H_3BO_3 – 1,5 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 %

Iš nustatytų odos pH verčių matyti, kad odos pH mažesni nei 8 (išskyrus naudojant boro rūgštį), o tai reiškia, kad neutralizacijos metu naudota per daug neutralizuojančių medžiagų, dėl kurių pH pažemėjo žemiau pageidaujamo. Atitinkamai neutralizavimo būdai buvo šiek tiek pakoreguoti, t. y. sumažinti rūgščių kiekiai ir atliktas neutralizacijos tyrimas naudojant tokius būdus (žr. 2.9 lentelę):

2.9 lentelė. Trečiajame eksperimente neutralizacijai naudoti būdai ir parametrai

Neutralizavimo būdai ir parametrai			
9	10	11	12
H_2O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, 20 min.; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 %, 20 min.; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 %, 20 min.; H_2O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H_2O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, 30 min.; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 0,4 %, 30 min.; H_2O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H_2O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 % 10 min.; NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 % 50 min.; H_2O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.	H_2O – 40 %; temperatūra 34–36 °C, NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 % 10 min.; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 %, 50 min.; H_2O – 100 %, FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 val.

2.10 lentelė. Odos bandinių ir tirpalų pH po trečiajame eksperimente naudotų neutralizavimo būdų

Neutralizavimo būdas	Bandinio pH	Tirpalo pH
9	8,37	8,27
10	-	8,92
11	8,31	8,48
12	-	5,95

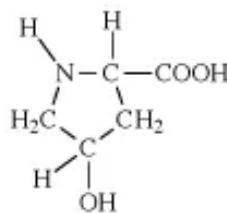


2.5 pav. Odos pjūvių nusidažymas fenolftaleinu, kai neutralizacijai dėta: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,8 % ; 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 % ; 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 % ; 4 – NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 %

2.5 paveiksle matyti, kad neutralizavimui tinka tik 9 ir 11 būdai, kuriuos naudojant neutralizacijos procesas įvyko pilnai. 10 ir 12 būdai toliau nebetiriami, kadangi patikrinus neutralizacijos pilnumą pjūvis nusidažė rožine spalva.

2.2.2.2. Odos kolageno savybių kitimai

Hidroksiprolinas yra pagrindinė kolageno sudedamoji dalis ir sudaro ~14 % bendro amino ir imino rūgščių kiekio [72].



2.6 pav. Hidroksiprolino molekulinė struktūra [73]

Odos struktūra – labai sudėtinga. Kolagenas yra apsuptas nekolageniniais komponentais. Kolageną apdorojant rūgštimis, tarp bazinių grupių vyksta vandenilio ir elektrovalentinių ryšių trūkimas. Tokiu būdu dermos mikrostruktūra yra išskaidoma į plonesnius mikrostruktūros elementus. Yra žinoma, kad per didelis pašalintų kolageno baltymų kiekis nėra pageidautinas, nes tai lemia galutinės odos defektus. Štai kodėl svarbu žinoti pašalintų nekolageninių ir kolageninių baltymų kiekį [74].

Atitinkamai, atliekant įvairių neutralizavimo būdų tinkamumo tyrimus, kartu buvo stebimas poveikis kolageniniams baltymams.

2.11 lentelėje pateikiami pašalintų iš odos kolageninių baltymų priklausomai nuo neutralizavimo būdo nustatymo rezultatai.

2.11 lentelė. Pašalintų neutralizacijos metu iš odos kolageninių baltymų kiekis priklausomai nuo neutralizavimo būdo

Neutralizavimo būdas ir naudotos neutralizuoti medžiagos	Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis neutralizuojant, g/kg odos
1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 4 % (kontrolinis)	0,402
2. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2 %	0,510
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %	0,423
4. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 4,8 %	0,261
5. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 1,6 %	0,396
6. H_3BO_3 – 3 %	0,772
7. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, NaCH_3COO – 0,3 %, CH_3COOH – 2 %	0,271
8. NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 1,5 %, H_3BO_3 – 1,5 %, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,4 %	0,339
9. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 % $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,8 %	0,085
11. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %, NaCH_3COO – 0,2 %, CH_3COOH – 0,5 %	0,107

Lyginant gautus rezultatus, matyti, kad stipriausiai kolagenas veikiamas neutralizuojant boro rūgštimi, todėl tolesniuose tyrimuose boro rūgšties naudojimo buvo atsisakyta. Visais kitais neutralizavimo atvejais buvo suardyta mažiau kolageninių baltymų nei kontrolinio neutralizavimo atveju, tai šiuo aspektu visi kiti neutralizavimo būdai yra tinkami.

2.2.2.3. Odos struktūros pokyčiai

Odos apdorojimo procesai galutinei odai suteikia daug svarbių savybių, kurių pagrindinė yra atsparumas irimui. Kita svarbi savybė yra ta, kad oda gali būti daugiau atsparesnė susitraukimui, kai ji veikiama drėgno karščio, palyginti su neapdorota oda [75].

Norint nustatyti, ar odos apdorojimo procesas buvo atliktas teisingai, galima išmatuoti „hidroterminį stabilumą“ – odos atsparumą šlapiam karščiui – dažniausiai vadinamą „suvirimo temperatūra“. Odas laipsniškai kaitinant vandenyje, jos pasiekia tokią temperatūrą, kuriai esant staigiai, negrįžtamai susitraukia – suverda. Neapdorotos odos suverda esant maždaug 65 °C temperatūrai, o, pavyzdžiui,

apdorojus chromo junginiais, suvirimo temperatūra padidėja iki maksimalios maždaug 120 °C temperatūros. Kuo aukštesnė odos suvirimo temperatūra, tuo didesnis fizinis-cheminis stabilumas ir didesnis odos patvarumas. Skilimo procesai lemia suvirimo temperatūros sumažėjimą. Oda laikoma pažeista, jei odos suvirimo temperatūra yra žemesnė nei 60 °C [75].

Neutralizuojant odą skirtingomis medžiagomis, vyksta intensyvūs dermos pokyčiai, dėl kurių sumažėja odos suvirimo temperatūra (žr. 2.12 lentelę).

2.12 lentelė. Nustatyta odos suvirimo temperatūra ir poringumas priklausomai nuo neutralizavimo būdo

Neutralizavimo būdas	Suvirimo temperatūra, °C	Poringumas, %
1	63,8	66,54
2	62,7	65,63
3	63,0	64,21
4	47,7	58,19
5	62,5	63,91
6	63,2	59,11
7	57,8	65,25
8	60,3	64,02
9	63,7	65,24
11	63,8	67,05

Pastaba: odos suvirimo temperatūra po plikavimo – 57,0 °C, poringumas – 55,83 %.

Iš gautų rezultatų (2.12 lentelėje) matyti, kad neutralizuojant odą 4 būdu, gauta žemiausia suvirimo temperatūra (47,7 °C) ir poringumas (58,19 %). Iš to galima spręsti, jog odoje esantis kolagenas buvo pažeistas ir tai lėmė – žemesnę suvirimo temperatūrą bei sumažėjusį poringumą. Taip pat neutralizuojant odą 7 būdu, gauta žemesnė temperatūra nei 60 °C, tai reiškia, kad odoje buvo suardyti vandeniliniai ryšiai, kurie lemia suvirimo temperatūros sumažėjimą. Kitos nustatytos suvirimo temperatūros vertės svyruoja tarp 60–64 °C. Vidutinė vertė yra apie 63 °C.

Neutralizavus odą kitais būdais, poringumas kito nežymiai – padidėjo arba sumažėjo, tačiau sistemingo pokyčių kitimo pastebėti negalima. Išskyrus, sumažėjęs poringumas, kai neutralizacija buvo atlikta, naudojant 6 būdą. Tai galima paaiškinti dėl struktūrinių elementų atsidarymo ir jų artėjimo vienas prie kito.

Kita vertus, buvo nustatyta odos suvirimo temperatūra bei poringumas ir po plikavimo proceso. Plikinta oda dar nėra tokia stabili ir atspari susitraukimui, nes jos suvirimo temperatūra yra mažesnė nei 60 °C (tyrimo metu nustatyta plikintos odos suvirimo temperatūra 57,0 °C). Tai parodo ir nustatytas odos poringumas, kuris yra 55,83 % ir skiriasi nuo neutralizuotos odos poringumo. Neutralizuotos odos suvirimo temperatūra paprastai viršija 60 °C, o poringumas yra didesnis nei 60 %.

2.2.2.4. Paieškomųjų tyrimų rezultatų apibendrinimas ir tinkamiausių neutralizavimo būdų parinkimas

Plikintos odos buvo pilnai neutralizuotos per dvi apdorojimo neutralizuojančia medžiaga bei fermentu valandas, taikant beveik visus neutralizavimo būdus (1–9 ir 11), išskyrus 10 ir 12 būdą, kai odos pjūvis nusidažė rausva spalva, užlašinus fenoltaleino indikatorius.

Remiantis literatūros duomenimis, neutralizavus odą, likusio tirpalo ir odos pH vertė turi būti tarp 8–9. Kai odos neutralizavimui buvo taikytas 1, 2, 3, 6, 9, 11 būdai, nustatyta pH vertė buvo intervale 8–9. Visi likę taikyti būdai odos neutralizavimui (4, 5, 7, 8) nepasiekė reikiamo pH intervalo. Atlikus šį procesą, naudojant boro rūgštį (6 būdas), buvo stipriausiai veikiamas kolagenas lyginant su kitais neutralizavimo būdais. O neutralizavimo 4 būdu metu įvyko odos rūgštinis išbrinkimas. Geriausi odos kokybiniai rodikliai gauti, taikant 1, 2, 3, 9, 11 būdus odos neutralizavimui. Taikant 3 būdą, buvo gauta šiek tiek didesnė pH vertė nei reikiama, t. y. didesnė nei 9. Todėl įvertinus gautuosius paieškomųjų tyrimų metu rezultatus, tolimesniems tyrimams nutarta naudoti 2 (kai naudojama mažiau amonio sulfato nei įprastai) ir 9 būdus bei kaip palyginamąjį 1 būdą (įprastą).

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad pritaikius tinkamas medžiagas ir jų kiekius odos neutralizavimui, pvz. naudojant pieno rūgštį ir ženkliai mažesnį amonio sulfato kiekį, toks neutralizavimas galėtų būti puikia alternatyva dabar naudojamam odos neutralizavimui, kai naudojami dideli kiekiai amonio junginių, kurie proceso pabaigoje patenka į nuotekas. Tokia neutralizavimo metodika būtų ekologiškesnė ir ekonomiškesnė odos gamyboje.

2.2.3. Neutralizavimo būdo įtaka pikeliavimui ir chrominimui

2.2.3.1. Pikeliavimo eiga ir pikeliuoto pusgaminio savybės

Iš tirtų (paminėtų aukščiau) įvairių neutralizavimo būdų ir jų įtakos neutralizavimo ir minkštinimo eigai bei odos savybėms, buvo pasirinkti du būdai: dedant mažai amonio sulfato bei amonio sulfatą naudoti kartu su pieno rūgštimi tolesniems tyrimams (1 ir 2 būdai). Šie būdai aprašyti žemiau. Kaip kontrolinis, buvo atliekamas neutralizavimas amonio sulfatu pagal įprastą technologiją (3 būdas). Rezultatams palyginti ir geriau rezultatams suprasti, papildomai odos buvo plikintos naudojant kalcio junginius ir neutralizuotos pagal įprastą odų išdirbimo technologiją (4 būdas). Pagal tyrimų gautus rezultatus buvo pasirinkti toliau tirti tokie neutralizavimo būdai odoms, plikintoms natrio silikatu ir natrio sulfidu (1–3 būdai), 4 būdas kontrolinis – tiek plikinimas tiek neutralizavimas buvo atlikti pagal įprastą metodiką:

1. Neutralizuota amonio sulfatu: H_2O – 40 % ir $(NH_4)_2SO_4$ – 2 %, 1 h maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); H_2O 100 % ir FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 h maišoma nepertraukiamai (36–38 °C).
2. Neutralizuota pieno rūgštimi ir amonio sulfatu: H_2O – 40 % ir $(NH_4)_2SO_4$ – 1 % 20 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 % 20 min. maišoma nepertraukiamai; $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 % 20 min. maišoma nepertraukiamai (iš viso 0,8 %, dvi analogiškos eigos iš eilės po 20 min., 36–38 °C); H_2O 100 % ir FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 h maišoma nepertraukiamai (36–38 °C).

3. Neutralizuota įprastai: H₂O – 40 % ir (NH₄)₂SO₄ – 2 %, 30 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); (NH₄)₂SO₄ – 2 %, 30 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); H₂O 100 % ir FP Oropon ON2 – 0,15 %, 1 h maišoma nepertraukiamai (36–38 °C).
4. Plikinta ir neutralizuota įprastai: H₂O – 40 % ir (NH₄)₂SO₄ – 2 %, 30 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); (NH₄)₂SO₄ – 2 %, 30 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); FP Oropon ON2 – 0,15 %, 45 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C).

Neutralizacijos pilnumo patikrinimas su fenolftaleino indikatoriumi (žr. 2.7 pav.):



2.7 pav. Bandinių pjūvių nusidažymas indikatoriumi fenolftaleinu, kai neutralizacijai dėta: 0 – (NH₄)₂SO₄ – 4 % (plikinta ir neutralizuota įprastai); 1 – (NH₄)₂SO₄ – 4 %; 2 – (NH₄)₂SO₄ – 2 %; 3 – (NH₄)₂SO₄ – 1 %, CH₃CH(OH)COOH – 0,8 %

Atlikus apdorojimus buvo nustatyta neutralizavimo būdo įtaka pikeliavimo ir chrominimo procesams ir pusgaminių po tų procesų savybėms.

Pikeliavimo proceso metu odos dedamos į tirpalą, kuriame yra druskos, sieros rūgšties, skruzdžių rūgšties ir kai kuriais atvejais rūgščių sulfonų. Pagrindinė pikeliavimo funkcija – parūgštinti kolageną [57]. Šio proceso metu pH smarkiai sumažėja ir odos rūgštingumas padidėja iki pH 3, todėl chromo taninai patenka į odą. Kad pluoštai neišbrinktų, dedama druskų. Odos pH tikrinamas naudojant pH bromkrezolio žaliąjį indikatorių. Užlašinus šio indikatoriaus ant pikeliuotų odų pjūvių – jie nusidažo geltona spalva [59, 76]. Tai reiškia, kad odos pilnai pikeliuotos. Pikeliavimui įvertinti, buvo matuojamos tirpalų ir bandinio pH vertės (žr. 2.13 lentelę):

2.13 lentelė. Tirpalų ir bandinio pH vertės po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų

Neutralizavimo būdas	Bandinio pH po pikeliavimo	Tirpalo pH po pikeliavimo	Tirpalo pH po neutralizacijos
1	2,73	2,78	8,61
2	2,70	2,77	8,27
3	2,74	2,84	8,33
4	3,12	3,34	-

2.13 lentelėje pateiktos tyrimo metu gautos pH vertės po pikeliavimo ir neutralizavimo, taikant skirtingus neutralizavimo būdus. Iš gautų rezultatų matoma, kad tiek tirpalų pH vertės, tiek bandinio pH vertės tarpusavyje po neutralizavimo, tiek tarpusavyje po pikeliavimo yra labai artimos. Kai oda buvo plikinta ir neutralizuota įprastai (4 būdu), tai po pikeliavimo odos pH buvo ženkliai didesnis – 3,12.

Po pikeliavimo proceso įtaka pikeliuotai odai buvo įvertinta nustatant pikeliavimo metu pašalintų kolageno baltymų kiekį (žr. 2.14 lentelę), odos suvirimo temperatūrą ir poringumą (žr. 2.15, 2.16 lenteles).

2.14 lentelė. Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis neutralizacijos ir pikeliavimo metu

Neutralizavimo būdas (% plikės masės)	Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis neutralizuojant, g/kg odos	Pašalintų iš odos kolageninių baltymų kiekis pikeliuojant, g/kg odos
1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2 %	0,203	0,038
2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ – 0,8 %; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1 %	0,176	0,052
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 4 %	0,010	0,033
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 4 % (kontrolinis)	0,112	0,066

Daugiausiai kolageninių baltymų pašalinama iš odos, kai ji neutralizuota 1 būdu. 2 ir 4 būdu neutralizavus odą, iš jos pašalinamas panašus kolageninių baltymų kiekis. Mažiausiai kolageninių baltymų po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų pašalinama, kai oda neutralizuota 3 būdu.

2.15 lentelė. Nustatyta odos suvirimo temperatūra po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų priklausomai nuo neutralizavimo būdo

Neutralizavimo būdas, (% plikės masės)	Suvirimo temperatūra po plikinimo, °C	Suvirimo temperatūra po neutralizacijos, °C	Suvirimo temperatūra po pikeliavimo, °C
1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 2 %	-	62,7	42,7

2.15 lentelės tęsinys

2. CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %	-	63,7	37,5
3. (NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 %	53,3	63,8	43
4. (NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 % (kontrolinis)	58,0	-	44,0

Iš 2.16 lentelėje pateiktų rezultatų matoma, kad neutralizavus odą 1, 2, 3 būdais, nustatytas poringumas po neutralizacijos yra labai panašus 65–66 %. Atkreipus dėmesį ir į 2.15 lentelės rezultatus, matoma, kad nustatytos suvirimo temperatūros vertės taip pat yra labai artimos vienai kitai (62–64 °C), kai oda neutralizuota 1–3 būdais. Tai reiškia, kad odoje nevyksta kažkokie išskirtiniai kolageno pokyčiai, kurie lemtų išsiskiriantį poringumo ir suvirimo temperatūros sumažėjimą ar padidėjimą. Kita vertus, nustatytas poringumas po pikeliavimo proceso, kai oda neutralizuota paminėtais būdais, šiek tiek skiriasi. Odos, neutralizuotos 1 ir 4 būdu, nustatytas poringumas yra panašus ir siekia iki 65 %, o neutralizuotos 2 ir 3 būdu, poringumas – mažesnis, tarp 55–57 %. Atitinkamai po pikeliavimo proceso matomas ir suvirimo temperatūros sumažėjimas, kai oda neutralizuota 2 būdu. Lyginant gautus poringumo rezultatus po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų, po pikeliavimo pastebimas ženklus poringumo sumažėjimas, kai oda neutralizuota 2 ir 3 būdu. Šį sumažėjimą galima paaiškinti tuo, kad odą pikeliuojant – dar labiau mažinamas odos išbrinkimas, o tai lemia, elementų suartėjimą vienas prie kito, dėl kurių sumažėja poringumas.

2.16 lentelė. Nustatytas odos poringumas po neutralizacijos ir pikeliavimo procesų priklausomai nuo neutralizavimo būdo

Neutralizavimo būdas (% plikės masės)	Poringumas po plikinimo, %	Poringumas po neutralizacijos, %	Poringumas po pikeliavimo, %
1. (NH ₄) ₂ SO ₄ – 2 %	-	65,63	64,40
2. CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %	-	65,24	55,78
3. (NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 %	48,68	66,54	56,79
4. (NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 % (kontrolinis)	53,89	-	64,55

2.2.3.2. Chrominimo vyksmo ypatybių ir chrominto pusgaminio savybių nustatymas

Kadangi pikeliavimas yra procesas, kurio metu oda paruošiama chrominimui, tai atitinkamai kitas procesas – į pikeliavimo tirpalus dėti tanidinančių chromo junginių (bazinių trivalenčio chromo sulfatų, kurios pradėtų chrominimo proceso vyksmą. Veikiant odą tokiais chromo junginiais, jie išstumia vandenį iš tarpų tarp baltymų pluoštų ir šiuos pluoštus sujungia. Chromo junginiai pakeičia odos kolageno struktūrą ir paverčia odą išdirbta oda. Išdirbta oda – patvari medžiaga, kuri apsaugota nuo drėgmės ir mikroorganizmų bei tinkama įvairiems tikslams. Tai reiškia, kad chrominimas yra negrįžtamas stabilizavimo procesas, kai odos baltymai tinkamomis sąlygomis reaguoja su neorganinėmis ir (arba) organinėmis chrominimo medžiagomis. Chrominimo būdų yra daug, bet dažniausiai taikomas, naudojant chromo druskas, pvz. bazinę trivalentę chromo sulfato druską Cr(OH)SO₄ [77, 78].

Šio tiriamojo darbo metu tirta odos neutralizavimo būdų įtaka tolimesniems odos išdirbimo procesams, šiame eksperimente – chrominimo procesui. Nustatyti ir įvertinti kokybiniai bandinių rodikliai, turintys įtakos galutinei odos kokybei, kurie pateikti 2.17 lentelėje.

2.17 lentelė. Neutralizavimo būdo įtaka chrominimo ir chromintų odų kokybiniais rodikliams

Neutralizavimo būdas	Suvirimo temperatūra po chrominimo, °C	Poringumas po chrominimo, %	Tirpalo pH po chrominimo
1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 2 \%$	86,7	68,27	3,23
2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} - 0,8 \%$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 1 \%$	90,0	66,93	3,19
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 4 \%$	84,3	-	3,23
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 4 \%$ (kontrolinis)	85,0	67,59	3,64

Vienas iš svarbiausių chrominto pusgaminių kokybinių rodiklių yra suvirimo temperatūra. Po chrominimo odos bandinių suvirimo temperatūra ženkliai padidėjo lyginant su nustatyta odos bandinių suvirimo temperatūra po kitų atliktų odos apdirbimo procesų. Buvo tikėtasi, kad suvirimo temperatūra sieks 100 °C, bet gautos vertės svyruoja nuo 84 °C iki 90 °C. Aukšta chrominto pusgaminių suvirimo temperatūra parodo, kad odos bandiniai pasižymi geru termostabilumu ir atsparumu. Tai lemia chrominimo metu susidarę nauji skersiniai ryšiai. Atlikus neutralizaciją 2 būdu, odos bandinys po chrominimo proceso pasižymėjo geriausiu termostabilumu, nes gauta didžiausia suvirimo temperatūra, kuri siekia 90 °C.

Vertinant odos bandinių poringumą po chrominimo, priklausomai nuo neutralizavimo būdo, didelių skirtumų nematyti. Didžiausias poringumas gautas, neutralizacijai taikant 1 būdą.

Atlikus chrominimą, po jo buvo matuojamas likusio tirpalo pH. Iš 2.17 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad gauta tirpalo pH vertė yra tarp 3 ir 4, kai neutralizacija atlikta 1–4 būdais. Didžiausias pH pasiektas, kai neutralizacija atlikta kontroliniu būdu.

2.18 lentelė. Chromo junginių sunaudojimas chrominimo metu priklausomai nuo neutralizavimo būdo

Neutralizavimo būdas	Chromo junginių sunaudojimas (skaičiuojant Cr_2O_3), %	Cr_2O_3 kiekis tirpale po chrominimo, g
1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 2 \%$	46,9	1,76
2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} - 0,8 \%$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 1 \%$	51,6	1,67
3. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 4 \%$	44,9	1,78
4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 4 \%$ (kontrolinis)	51,2	1,53

Kitas svarbus chrominimo proceso kokybės vertinimo kriterijus yra chromo junginių sunaudojimas ir jų kiekis odoje. Tyrimo metu buvo analizuoti likę tirpalai po chrominimo. Nustatyta, kad neutralizuojant odą 2 būdu, chrominimo metu ji prijungia didžiausią kiekį chromo junginių lyginant chrominimo bandinių, neutralizuotų kitais būdais (1, 3, 4). Po odos neutralizavimo kontroliniu būdu, chromo junginių kiekio sunaudojimas chrominant yra beveik toks pats kaip ir chrominant, kai neutralizuota antruoju būdu. Mažiausiai chromo junginių chrominant sorbuoja odos bandiniai neutralizuoti 1 ir 3 būdu, rezultatų skirtumas neženklus ir siekia 2 %.

Apibendrinus rezultatus matyti, kad tiek chromo junginių sunaudojimo, tiek pasiektos odos suvirimo temperatūros požiūriu, pikeliavimo ir chrominimo procesai nevyko kokybiškai ir juos reikia tirti papildomai geresniems minėtiems rodikliams pasiekti.

2.2.3.3. Neutralizavimo įtaka chromo junginių pasiskirstymui odoje po chrominimo

Dar vienas svarbus rodiklis yra chromo junginių pasiskirstymas odoje. Yra svarbu, kad jie pasiskirstytų maksimaliai tolygiai, nors įprastai daugiausia jų būna išoriniuose sluoksniuose ir mažiau viduriniame. Atitinkamai, po chrominimo proceso įvertinta neutralizavimo būdų įtaka chromo junginių pasiskirstymui odoje, nustatant chromo oksido kiekį apatiniame, viduriniame, išviršiniame odos sluoksniuose ir bendrai odoje. Nustatyti chromo oksido kiekiai odoje ir jos sluoksniuose po chrominimo, kai neutralizacija atlikta 1-4 būdais, pateikti 2.19 lentelėje.

2.19 lentelė. Chromo oksido kiekis odoje po chrominimo priklausomai nuo neutralizavimo būdo

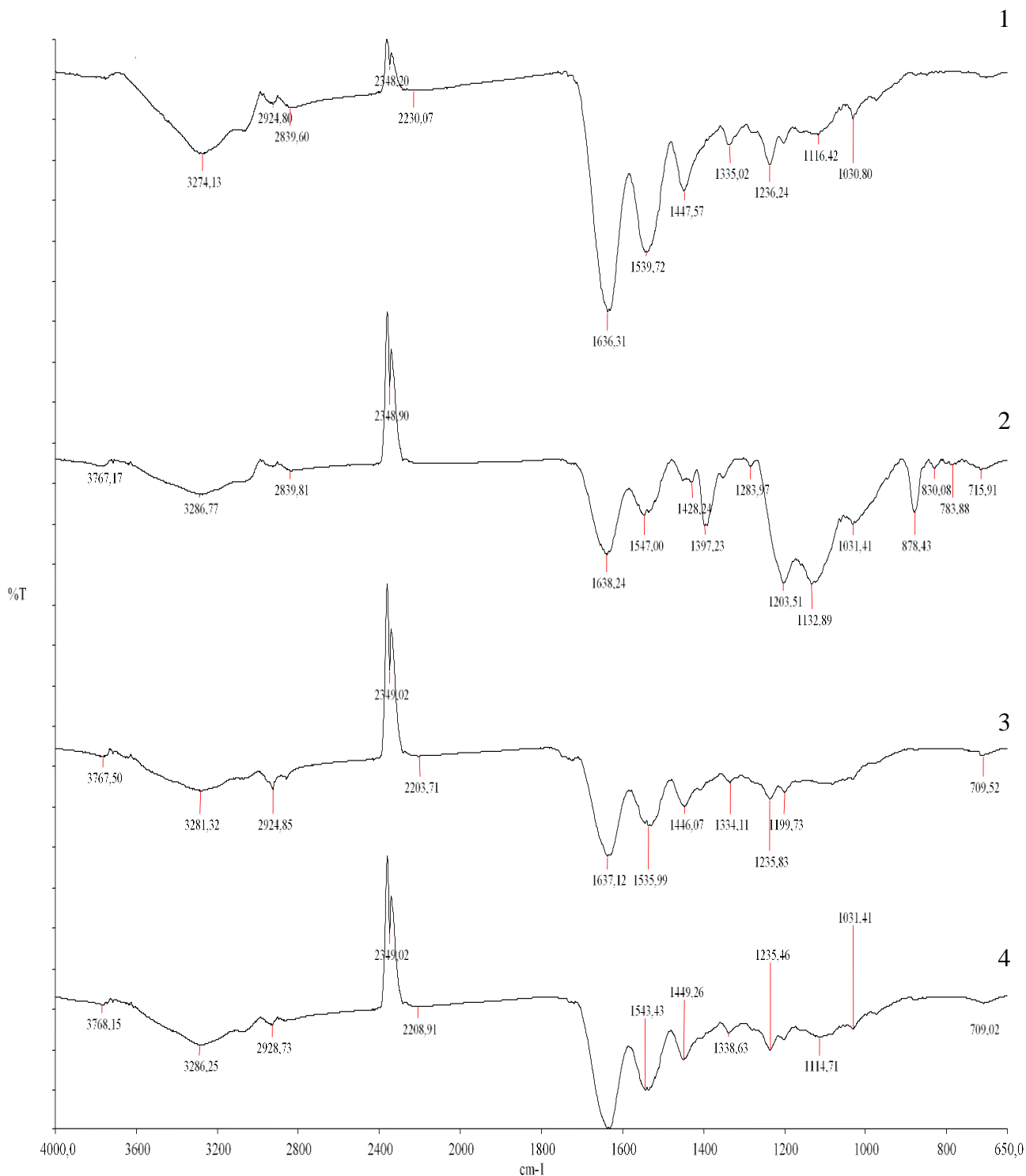
Cr ₂ O ₃ kiekis nustatytas	Cr ₂ O ₃ kiekis odoje po chrominimo, %, kai neutralizuota tokiu būdu			
	1	2	3	4
Apatiniame sluoksnyje	3,45	3,70	2,91	4,16
Viduriniame sluoksnyje	2,26	2,25	2,32	2,58
Išviršiniame sluoksnyje	2,58	2,58	2,87	2,89
Odoje	2,32	2,37	2,52	3,13

Daugiausiai chromo oksido kiekio yra odos bandinyje, kuris buvo apdorotas kontroliniu būdu (oda plikinta kalkėmis). Plikinta tiriamuoju būdu ir kontroliniu būdu neutralizuota oda prijungė didesnę kiekį chromo oksido junginių nei odos bandiniai, kurie neutralizuoti kitais būdais. Visais kitais atvejais chromo oksido kiekis bandiniuose yra panašus. Lyginant chromo oksido kiekio pasiskirstymą visuose odos sluoksniuose, tai daugiausiai jo būna apatiniame sluoksnyje. Apskritai, galima teigti, kad pasiskirstymas yra panašus, plikimo bei neutralizavimo būdai ženklios įtakos neturėjo.

2.2.3.4. Neutralizavimo būdo įvertinimas chromintų pusgaminų IR spektrinės analizės būdu

Šiais laikais Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FT-IR) spektroskopijos taikymas išaugo ir ypač tapo galingu ir vienu universaliausių analizės metodų, kuris gali būti naudojamas molekulinei struktūrai patvirtinti, ypač atliekant žaliavų analizę. FT-IR, kaip svarbaus analizės įrankio, galia slypi jo gebėjime ištirti sudėtingų biomedžiagų, tokių kaip gyvūnų kailiai ir oda, struktūrą ir struktūrinius pokyčius [77].

Norint įvertinti neutralizavimo būdų įtaką chrominto pusgaminio savybėms ir galimus pusgaminio struktūros pokyčius, po chrominimo proceso gautiems bandiniams buvo atlikta infraraudonoji spektroskopinė analizė. Neutralizavimo būdų poveikis pusgaminio struktūros pokyčiams – vertinamas lyginant gautus IR spektrus su IR spektru odos, kuri neutralizuota kontroliniu būdu (žr. 2.8 pav.)



2.8 pav. Odos bandinių IR spektrai, kai oda neutralizuota: 1 – 4 būdu (kontroliniu būdu), 2 – 3 būdu, 3 – 1 būdu ir 4 – 2 būdu

Vertinant gautus chromintos odos spektrus, galima teigti, kad neutralizavus odą 2, 3, 4 būdais, gauti bandinių spektrai pagal pagrindinių smailių padėtį yra panašūs į odos, apdorotos kontroliniu būdu (4 būdas) spektrą. Beje, 2, 3, 4 būdais apdorotų odų spektrai yra panašūs ir smailių intensyvumais, Kontrolinės odos spektre šie intensyvumai yra šiek tiek didesni. Gautų spektrų panašumas leidžia teigti, kad neutralizavus odą paminėtais būdais, tai nesukelia jokio pastebimo poveikio chromuotos

odos supermolekulinei struktūrai ir, atitinkamai, nėra didelių esminių skirtumų odos struktūroje, kurie gali atsispindėti IR spektruose.

2.2.4. Pikeliavimo tyrimas

Apibendrinus pikeliuotų ir chromintų pusgaminių analizių rezultatus, kaip tinkamiausias, pasirinktas 2 neutralizavimo ir minkštinimo būdas:

H₂O – 40 % ir (NH₄)₂SO₄ – 1 % 20 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C); CH₃CH(OH)COOH – 0,4 % 20 min. maišoma nepertraukiamai (36–38 °C, dvi eigos iš eilės po 20 min.); H₂O 100 % ir FP Oropo ON2 – 0,15 % ,1 h maišoma nepertraukiamai (36–38 °C).

Dėl anksčiau atlikto nekokybiško pikeliavimo ir chrominimo proceso, kai po chrominimo buvo nustatyta žemesnė suvirimo temperatūra nei tikėtasi ir sunaudotas per mažas chromo oksido kiekis, nutarta kartoti pikeliavimo ir chrominimo tyrimą, išskaidant pikeliavimą į tris metodikas. Parinktos tokios pikeliavimo metodikos:

1. įprastas pikeliavimas – H₂O – 60 % ir NaCl – 5,5 %, maišoma 15 min. nepertraukiamai (20–22 °C); HCOONa – 1 %, 20 min. maišoma nepertraukiamai; H₂SO₄ – 0,5 %, 15 min. maišoma nepertraukiamai (dvi eigos iš eilės po 15 min.); H₂SO₄ – 0,5 %, 5 h maišoma nepertraukiamai – įprastu būdu gautam pusgaminiai (kontrolinis).

Pikeliavimo metodikos naudotos natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintam ir pagal tinkamiausią metodą neutralizuotam pusgaminiai:

1. įprastas pikeliavimas – kaip pirmoje metodikoje;
2. viskas tas pats, bet H₂SO₄ rūgštis mažiau – 1 %;
3. viskas tas pats, bet H₂SO₄ 1 % ir CH₃COOH rūgštis 1 %.

2.2.4.1. Pikeliavimo būdo įtaka pusgaminių pH

Kadangi anksčiau atliktų eksperimentų metu po chrominimo nebuvo pasiekta pakankama (100 °C) suvirimo temperatūra, buvo nutarta ištirti, kokią įtaką šiam rodikliui turėtų kitokie pikeliavimo būdai. Buvo remtasi prielaida, kad po priimto kaip tinkamiausio neutralizavimo ir minkštinimo bei įprasto pikeliavimo, pusgaminių pH yra per žemas ir dėl šios priežasties chromo junginių prisijungia per mažai. Dėl šios priežasties pasiekama neaukšta suvirimo temperatūra, o chromo junginių sunaudojimas yra prastas.

Atitinkamai buvo atliktas eksperimentas, naudojant tris skirtingas pikeliavimo metodikas, kai naudojami skirtingi rūgščių kiekiai. Tai turėtų būti svarbu odos ir tirpalo pH po šio proceso. Taigi, kad įvertinti pikeliavimo būdo įtaką pusgaminiai, buvo išmatuotos jo ir pikeliavimo tirpalo pH vertės po proceso. Rezultatai pateikti 2.20 lentelėje.

2.20 lentelė. Gautos pH vertės po pikeliavimo proceso

Pikeliavimo procesui naudota rūgštis, %	Neutralizavimo būdas			
	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 % (kontrolinis)		CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %	
	pH odos	pH tirpalo	pH odos	pH tirpalo
1. H ₂ SO ₄ – 1,5	2,80	2,97	2,86	3,03
2. H ₂ SO ₄ – 1	-	-	3,72	3,73
3. H ₂ SO ₄ – 1; CH ₃ COOH – 1	-	-	3,21	3,54

Iš nustatytų pH verčių galima daryti išvadą, kad naudojant mažesnę H₂SO₄ kiekį, tirpalų ir bandinių pH yra didesnis, lyginant su anksčiau atliktu pikeliavimo procesu, kai pH vertė nesiekė 3 (išskyrus kontrolinio bandinio). Mažiausios odos ir tirpalų pH vertės gautos, kai pikeliavimui naudota 1,5 % H₂SO₄ rūgštis. Didesnis bandinių pH gautas, kai pikeliavimas atliktas pagal 1 ir 3 metodikas, gali turėti teigiamos įtakos chrominto pusgaminio savybėms. Didžiausias pH gautas, kai pikeliavimui dėta 1 % H₂SO₄ rūgštis. Odos bandinių pH taip pat buvo įvertintas vizualiai (toku būdu pikeliavimo kokybė vertinama gamybinėse sąlygose) ant pikeliuoto bandinio pjūvio užpylus bromkrezolio žaliajį indikatorių (žr. 2.9 pav.). Pjūvis paprastai nusidažo geltonai, kai odos pH yra mažesnis nei 3:



2.9 pav. Odos pjūvių nusidažymas bromkrezolio žaliuoju, kai pikeliavimui dėta: 1 – H₂SO₄ – 1,5 % (įprastas pikeliavimas), 2 – H₂SO₄ – 1,5 % (neutralizavimas tinkamiausiu būdu), 3 – H₂SO₄ – 1 %, 4 – H₂SO₄ – 1 %; CH₃COOH – 1 %

Akivaizdu, kad vizualinis pjūvio pH įvertinimas visiškai sutapo su rezultatais, gautais, nustatant odos pH standartiniu būdu.

2.2.4.2. Pikeliavimo įtaka chrominimui ir chrominto pusgaminio savybėms

Kaip buvo minėta, kad vienas iš svarbiausių chrominto pusgaminio kokybinių rodiklių – odos suvirimo temperatūra. Anksčiau atliktame eksperimente (žr. 2.2.3.2 skyrelį) po chrominimo odos bandinio suvirimo temperatūra nepasiekė 100 °C, todėl buvo atliktas papildomas pikeliavimo tyrimas (papildomas eksperimentas), kuriam buvo naudotos trys skirtingos pikeliavimo metodikos. Šio tyrimo esmė buvo nustatyti pikeliavimo įtaką chrominto pusgaminio savybėms, priklausomai nuo pikeliavimui naudotos rūgšties ir jos kiekio. Nustatyta odos suvirimo temperatūros priklausomybė nuo neutralizavimo ir pikeliavimo būdų pateikta 2.21 lentelėje.

2.21 lentelė. Odos suvirimo temperatūros priklausomybė nuo neutralizavimo ir pikeliavimo būdų

Pikeliavimo procesui naudota rūgštis, %	Neutralizavimo būdas			
	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 % (kontrolinis)		CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %	
	Suvirimo temperatūra po pikeliavimo, °C	Suvirimo temperatūra po chrominimo, °C	Suvirimo temperatūra po pikeliavimo, °C	Suvirimo temperatūra po chrominimo, °C
1. H ₂ SO ₄ – 1,5	39,7	100,2	35,7	104,1
2. H ₂ SO ₄ – 1	-	-	48,7	114,0
3. H ₂ SO ₄ – 1; CH ₃ COOH – 1	-	-	43,7	101,1

Kaip matoma iš 2.21 lentelėje pateiktų duomenų, po chrominimo proceso nustatyta odos bandinių suvirimo temperatūra aukštesnė nei 100 °C. Tai rodo, kad bandiniai pasižymi geru termostabilumu, dėl chrominimo metu susidariusių naujų skersinių ryšių. Geriausias odos suvirimo temperatūros rezultatas gautas, kai pikeliuoti dėta mažiau nei įprasta sieros rūgšties (1 %). Šio bandinio suvirimo temperatūra yra ženkliai didesnė nei odų, kuriuos pikeliuotos 1, 3 ir kontroliniu būdu, t. y. kai oda pikeliuota, dedant 1 % sieros rūgšties, gauta bandinio suvirimo temperatūra yra 10–13 °C didesnė.

Atsižvelgiant į nustatytas odos bandinių suvirimo temperatūras ir po pikeliavimo proceso, taip pat matomas ženklus suvirimo temperatūros padidėjimas, kai odai pikeliuoti naudotas sieros rūgšties kiekis yra 1 %. Tai reiškia, kad odą neutralizuojant pasirinktu tinkamiausiu būdu ir pikeliuojant dedant mažesnę sieros rūgšties kiekį, pasiektas geriausias odos termostabilumas, jos suvirimo temperatūra buvo aukščiausia.

2.22 lentelė. Gautos pH vertės po chrominimo proceso

Pikeliavimo procesui naudota rūgštis, %	Neutralizavimo būdas			
	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 % (kontrolinis)		CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %	
	pH odos	pH tirpalo	pH odos	pH tirpalo
1. H ₂ SO ₄ – 1,5	2,87	3,09	2,90	3,05
2. H ₂ SO ₄ – 1	-	-	3,38	3,80
3. H ₂ SO ₄ – 1; CH ₃ COOH – 1	-	-	3,04	3,21

Atlikus chrominimo procesą, buvo vėl matuojamas odos bandinių ir po chrominimo likusio tirpalo pH. Kaip ir po pikeliavimo, taip ir po chrominimo, didžiausia nustatyta pH vertė – kai oda pikeliuota, dedant mažesnę sieros rūgšties kiekį. Įprastai pikeliuojant odą, kai ji neutralizuota kontroliniu ir pasirinktu tinkamiausiu būdu, gautos bandinių ir tirpalų pH vertės yra labai artimos.

Taip pat vienas iš svarbių chrominimo proceso rodiklių – chromo junginių sunaudojimas ir jų kiekis odoje. Po anksčiau atlikto chrominimo (žr. skyrelį 2.2.3.2), buvo nustatytas per mažas chromo junginių sunaudojimas, todėl nutarta, kad pikeliavimo ir chrominimo procesas nevyko kokybiškai. Šio eksperimento metu po chrominimo taip pat nustatytas chromo junginių sunaudojimas ir jų kiekis odoje. Rezultatai pateikti 2.23 lentelėje.

2.23 lentelė. Chromo junginių sunaudojimas ir jų kiekis odoje po chrominimo, apdorojant odą skirtingais būdais

Pikeliavimo procesui naudota rūgštis, %	Neutralizavimo būdas			
	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 4 % (kontrolinis)		CH ₃ CH(OH)COOH – 0,8 %; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 1 %	
	Chromo junginių sunaudojimas, %	Cr ₂ O ₃ odoje po chrominimo, %	Chromo junginių sunaudojimas, %	Cr ₂ O ₃ odoje po chrominimo, %
1. H ₂ SO ₄ – 1,5	60,0	3,11	63,4	3,43
2. H ₂ SO ₄ – 1	-	-	76,7	4,61
3. H ₂ SO ₄ – 1; CH ₃ COOH – 1	-	-	61,4	3,36

Vertinant gautą chromo junginių sunaudojimą, galima teigti, kad pikeliavimo ir chrominimo procesai atlikti kokybiškai. Iš pateiktų rezultatų matoma, kad chromo junginių kiekio sunaudojimas ženkliai padidėjo lyginant su nustatytu chromo junginių sunaudojimu po pirmiau atlikto chrominimo tyrimo. Šis padidėjimas siekia nuo 10 iki 16 %, kas rodo pakartotinio tyrimo atlikto chrominimo kokybiškumą. Didžiausias chromo junginių sunaudojimas pasiektas, kai oda pikeliuota, naudojant 1 % H₂SO₄ rūgšties ir neutralizuota tinkamiausiu būdu. Visais kitais atvejais chromo junginių sunaudojimas yra labai panašus – 60–63 %. Analogiška situacija ir su chromo oksido kiekiu odoje: didžiausias kiekis rastas odos bandinyje, kuris neutralizuotas tinkamiausiu būdu, o pikeliuotas dedant mažesnę H₂SO₄ kiekį; likusiuose odos bandiniuose chromo oksido kiekis mažesnis ir panašus.

Apibendrinant tyrimo rezultatus, galima teigti, kad neutralizavimo būdas turi įtakos pikeliavimo ir chrominimo proceso eigai ir pusgaminio kokybiniais rodikliais – pH, pašalintų kolageninių

baltymų kiekiui, poringumui ir suvirimo temperatūrai. Tikslinga natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintą pusgaminį neutralizuoti ir minkštinti naudojant 0,8 % pieno rūgštis, 1 % amonio sulfato ir 0,15 % fermentinio preparato Oropon ON2. Pikeliuojant odą įprastu būdu, pusgaminis būna per rūgštus, todėl prijungia nepakankamai chromo junginių. Tinkamiausia, pikeliuojant dėti 1 % sieros rūgštis, tuomet gaunamas geriausios kokybės chromintas pusgaminis. Neutralizavimo ir pikeliavimo būdas turi įtakos cheminėms chrominto pusgaminio savybėms. Atlikus procesus pagal pasirinktas kaip tinkamiausias tirtų procesų metodikas, chromintas pusgaminis savo savybėmis atitinka tokiems pusgaminiams keliamus kokybinius reikalavimus.

3. Rekomendacijos

Norint sumažinti amonio sulfato sunaudojimą odos neutralizavimo metu, kad išvengtų didelio nuotekų užterštumo, rekomenduojama odą po plikavimo natrio silikatu ir natrio sulfidu neutralizuoti ir minkštinti taip:

- a) H_2O – 40 %, temperatūra – 36–38 °C, $(NH_4)_2SO_4$ – 1 % nuo o. m., 20 min. maišoma nepertraukiamai; $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 % o. m., 20 min. maišoma nepertraukiamai; $CH_3CH(OH)COOH$ – 0,4 % o. m., 20 min. maišoma nepertraukiamai.
- b) H_2O – 100 %, temperatūra – 36–38 °C, FP Oropon ON2 – 0,15 % o. m., 1 h maišoma nepertraukiamai.

Šį procesą reikia atlikti įprastame odos apdorojimui skirtame būgne (žr. 3.1 pav.).

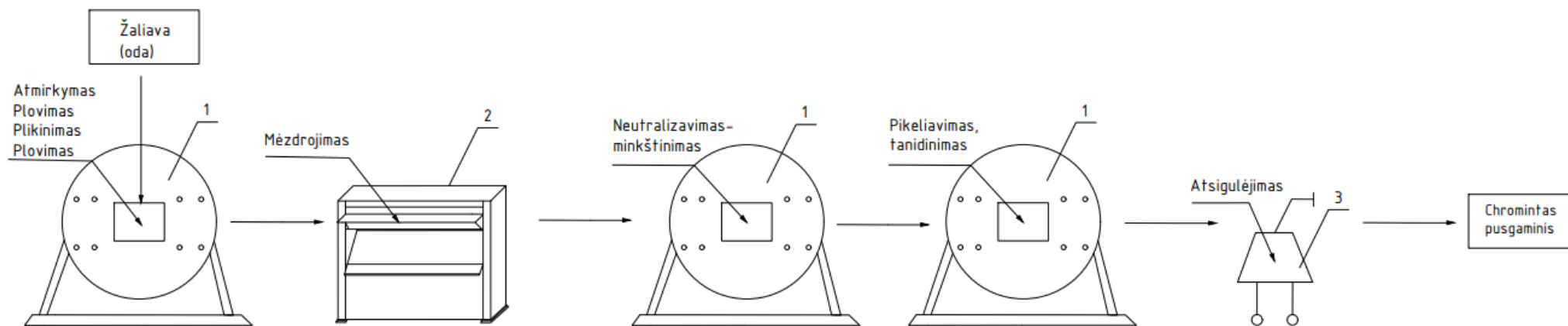
Odos išdirbimo įmonėse chromintam pusgaminiui iš odos žaliavos pagaminti technologinė schema pavaizduota 3.1 paveiksle. Odos apdorojimas pradedamas nuo konservuotos (sūdytos) odos plovimo ir atmirkymo.

Atmirkymo procesas – pirmasis svarbus odos apdorojimo etapas, kuris atliekamas sūdytomis odoms, kad jos taptų minkštesnės ir lankstesnės. Plovimas bei atmirkymas taip pat reikalingas odai išvalyti nuo nešvarumų. Šiam procesui naudojamas 20–22 °C temperatūros vanduo ir dedamos cheminės medžiagos, kurios pagreitina odos minkštėjimo procesą [79].

Kitas apdorojimo etapas – odos plikimas natrio silikatu ir natrio sulfidu. Šio proceso esmė yra pašalinti plaukų dangą nuo odos ir gauti plikę (taip vadinama oda gauta po plikavimo proceso). Po šio apdorojimo tirpalai irgi nupilami, o gauta plikė mėzdrojama, naudojant mėzdrojimo mašiną. Kad būtų užtikrintas geresnis cheminių medžiagų prisiskverbimas į odą, mėzdrojimo metu nuo plikės poodžio pašalinami likę pamėšiai,

Toliau plikė patalpinama į būgną ir atliekamas neutralizavimas-minkštinimas. Neutralizavimui rekomenduojama naudoti aukščiau aprašytą būdą. Minkštinimas atliekamas, naudojant fermentą FP Oropon ON2 0,15 % o. m. Efektyviam neutralizavimui ir minkštinimui vykdyti atliekamo proceso temperatūra 35–38 °C. Po apdorojimo tirpalai nupilami ir neutralizuota oda perkeliama į kitą būgną sekančiam procesui – pikeliavimui atlikti.

Pikeliavimo procesą rekomenduojama atlikti dedant 1 % sieros rūgšties. Tuomet po pikeliavimo chrominimas pagal įprastą metodiką vyksta tolygiai ir gaunamas kokybiškas chromintas pusgaminis. Pikeliavimas ir chrominimas vykdomas 20–22 °C temperatūroje, o likus dviem valandoms iki chrominimo pabaigos, temperatūra pakeliama iki 59–61 °C (įpilama karšto vandens). Aukštesnėje temperatūroje vyksta geresnis tanidinančių medžiagų prisijungimas prie odos kolageno. Gauti chrominti pusgaminiai ištiesiami vežimėlyje ir paliekami atsigulėjimui.



3.1 pav. Chrominto odos pusgaminio išdirbimo technologinė schema (1 – būgnas, 2 – mėzdrojimo mašina, 3 – vežimėlis)

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Darbo aplinkoje esantys profesinės rizikos veiksniai

Visose darbo vietose yra įvairių pavojų ir rizikos veiksnių. Darbuotojų saugą ir sveikatą galima užtikrinti tik žinant šias rizikas ir pavojus bei aprūpinant darbuotojus kolektyvinėmis ir asmeninėmis apsaugos priemonėmis. Pagrindiniai rizikos veiksniai odos apdirbimo įmonėse, turintys įtakos darbuotojų saugai ir sveikatai – cheminiai, fizikiniai ir fiziniai (žr. 4.1, 4.2, 4.3 lenteles).

Cheminės medžiagos, naudojamos prieš odos apdorojimo procesą arba jo metu, gali turėti įtakos darbuotojų saugai ir sveikatai. Odos pramonėje naudojama daug pavojingų cheminių medžiagų, bet daugiausiai žmogui keliančios pavojų cheminės medžiagos ir jų ribiniai dydžiai pateikti 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Cheminių veiksnių įtaka darbuotojų saugai ir sveikatai [80]

Cheminė medžiaga	Trumpalaikio poveikio ribinis dydis, mg/m ³	Ilgalaikio poveikio ribinis dydis, mg/m ³	Poveikio trukmė, min	Prevencinės priemonės
Sieros rūgštis (H ₂ SO ₄)	3	0,05	10-15	Apsauginės pirštinės, akiniai, respiratorius
Natrio sulfidas (Na ₂ S)	-	0,2	10-15	Apsauginės pirštinės, akiniai, respiratorius

Dar viena naudojama pavojinga cheminė medžiaga odos pramonėje – dinatrio metasilikatas pagal Reglamentą Nr. 1272/2008. Informacija pateikta 4.2. poskyryje.

4.2 lentelė. Fizikinių veiksnių įtaka darbuotojų saugai ir sveikatai

Fizikinio veiksnio pavojus	Poveikio vieta	Poveikio trukmė, h	Prevencinės priemonės
Besisukančios ar judančios mašinų dalys	Būgnas	8	Apsauginiai įtaisai, įspėjamieji ženklai
Transporto ir priėjimo keliai	Darbo vieta, judėjimo keliai	8	Pažymėti ir atskirti pėsčiųjų takai (žymėjimas – geltona linija)

4.3 lentelė. Fizinį veiksnių įtaka darbuotojų saugai ir sveikatai

Fizinio veiksnio pavojus	Poveikio vieta	Poveikio trukmė, h	Prevencinės priemonės
Triukšmas	Triukšmą skleidžiantys įrenginiai	6	Ausų kištukai arba ausinės

Kiti rizikos veiksniai, t. y. ergonominiai, psichosocialiniai ir biologiniai neturi pastebimos įtakos darbuotojų saugai ir sveikatai.

4.1.1. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

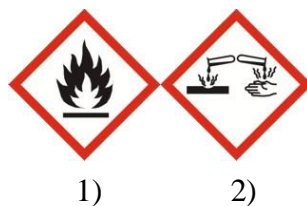
Atsižvelgiant į cheminius, fizikinius ir fizinius rizikos veiksnius darbo aplinkoje, turi būti parenkamos kolektyvinės apsaugos priemonės tokios kaip [81]: pėsčiųjų takų pažymėjimas (pažymima geltona linija), įspėjamieji ženklai apie slidžias grindis ar judančias mašinų dalis, apsauginiai įtaisai besisukančioms / judančioms mašinų dalims.

Asmeninės apsaugos priemonės, priklausomai nuo atliekamo darbo pobūdžio, turi būti paskirtos kiekvienam darbuotojui. Dirbant su cheminėmis medžiagomis privalo būti suteikiamos šios asmeninės apsaugos priemonės [82]: specialūs darbo drabužiai (chalatas, neslystanti avalynė), cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės, akių apsauga (akiniai, skydelis), kvėpavimo takų apsauga (respiratorius).

4.2. Tiriamajame darbe naudotos pavojingos cheminės medžiagos

4.2.1. Acto rūgštis

Acto rūgštis klasifikuojama kaip pavojinga medžiaga ir ženklinama šiais įspėjamaisiais ženklais:



4.1 pav. Acto rūgšties ženklinimo elementai: 1) GHS02 – degi medžiaga; 2) GHS05 – edžioji medžiaga

Pavojingumo frazės: H226 – degūs skystis ir garai, H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

Atsargumo frazės: P210 – laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti. P280 – mėvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301 + P330 + P331 PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo. P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P310 – nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją.

Pirmosios pagalbos priemonės. Įkvėpus: jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos, nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius. Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją. Patekus į akis: kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją. Prarijus: NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.

Gesinimo priemonės: sausi milteliai / sausas smėlis. Netinkamos gesinimo priemonės – vandens srovė.

4.2.2. Sieros rūgštis

Sieros rūgštis klasifikuojama kaip pavojinga cheminė medžiaga ir ženklinama šiuo įspėjamuoju ženklu:



4.2 pav. Sieros rūgšties ženklimas: GHS05 – ėdžioji medžiaga

Pavojingumo frazės: H290 – gali ėsdinti metalus, H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

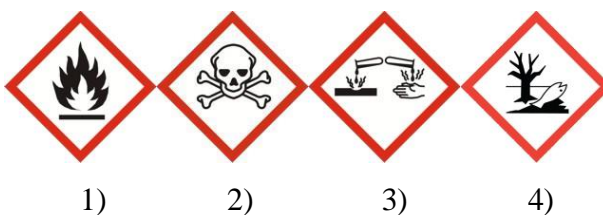
Atsargumo frazės: P234 – laikyti tik originalioje pakuotėje. P280 – mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones / naudoti klausos apsaugos priemones. P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. P304 + P340 + P310 ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. P363 – užterštus drabužius išskalbti prieš vėl juos apsivelkant.

Pirmosios pagalbos priemonės. Įkvėpus: išvesti nukentėjusį į gryną orą. Jei simptomai nepraeina, iškviesti gydytoją. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu / čiurkšle. Nedelsiant iškviesti gydytoją. Patekus į akis: skalauti dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškviesti oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: duoti nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), jokių būdu nesukelti vėmimo. Nedelsiant iškviesti gydytoją.

Gesinimo priemonės: naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.

4.2.3. Natrio sulfidas

Natrio sulfidas klasifikuojamas kaip pavojinga medžiaga ir ženklintas šiais įspėjamaisiais ženklais:



4.3 pav. Natrio sulfido ženklavimo elementai: 1) GHS02 – degi medžiaga; 2) GHS06 – toksiška medžiaga; 3) GHS05 – ėdžioji medžiaga; 4) GHS09 – aplinkai pavojinga medžiaga

Pavojingumo frazės: H251 – savaime kaistančios, gali užsidegti, H290 – gali ėsdinti metalus, H301 + H311 – toksiška prarijus arba susilietus su oda, H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis, H400 – labai toksiška vandens organizmams.

Atsargumo frazės: P235 – laikyti vėsioje vietoje. P260 – neįkvėpti dulkių ar rūko. P280 – mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones / naudoti klausos apsaugos priemones. P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. P304 + P340 + P310 ĮKVĖPUS:

išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją. P305 + P351 + P338 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

Pirmosios pagalbos priemonės. Patekus ant odos: nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu / čiurkšle. Nedelsiant iškviesti gydytoją. Įkvėpus: nukentėjusį išvesti į gryną orą. Iškviesti gydytoją. Patekus į akis: skalauti dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškviesti oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: nukentėjusiajam duoti išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Iš karto kreiptis į gydytoją. Išskirtiniais atvejais, jei per vieną valandą neatvyksta medikas, sukelti vėmimą (tik visiškai sąmoningiems ir gyvybingiems asmenims), duoti išgerti aktyvintos anglies (20–40 g 10 % tirpale) ir kuo greičiau kreiptis į gydytoją.

Gesinimo priemonės: šiai medžiagai / junginiui jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.

4.2.4. Natrio metasilikato pentahidratas

Natrio metasilikato pentahidratas klasifikuojamas kaip pavojinga medžiaga ir ženklinamas šiais įspėjamaisiais ženklais:



1)

2)

4.4 pav. Natrio metasilikato pentahidrato ženklinimo elementai: 1) GHS05 – ėdžioji medžiaga; 2) GHS07 – ardančioji medžiaga

Pavojingumo frazės: H290 – gali ėsdinti metalus, H314 – smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis, H335 – gali dirginti kvėpavimo takus.

Atsargumo frazės: P260 – neįkvėpti dulkių ar rūko. P280 – mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones. P301 + P330 + P331 PRARIJUS: išskalauti burną. NESKATINTI vėmimo. P303 + P361 + P353 PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. P305 + P351 + P338 + P310 PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ / kreiptis į gydytoją.

Pirmosios pagalbos priemonės. Įkvėpus: jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos, nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius. Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją. Patekus į akis: kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją. Prarijus: NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.

Gesinimo priemonės: naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.

Išvados

1. Fermentinio preparato Oropon ON2 aktyvumas priklauso nuo aplinkos temperatūros ir pH. Proteolitinio veikimo fermentinio preparato Oropon ON2 didžiausias aktyvumas būna, kai aplinkos temperatūra 40 °C, o pH vertė – 8,04.
2. Preliminariuose tyrimuose natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintai odai neutralizuoti išbandyta 11 būdų, naudojant organines rūgštis, tokias kaip pieno ar acto, boro rūgštį, dedant mažiau nei įprasta amonio sulfato vieno ar kartu su minėtomis organinėmis rūgštimis. Įvertinus šių būdų įtaką tokiems rodikliams, kaip odos neutralizavimo lygis, masės pokytis, poringumas, pašalinamų kolageninių baltymų kiekis, kaip tinkami ir toliau tirtini pasirinkti šie: dedant pusę įprasto amonio sulfato kiekio (2 %) arba 1 % amonio sulfato kartu su 0,8 % pieno rūgšties ir 0,15 % fermentinio preparato Oropon ON2.
3. Neutralizavimo-minkštinimo būdas turi įtakos pikeliavimui ir pikeliuotos odos savybėms, tokioms kaip: pašalintų kolageninių baltymų kiekis pikeliuojant, pikeliuotos odos poringumas, suvirimo temperatūra; taip pat chrominimui ir chrominto pusgaminių savybėms: suvirimo temperatūrai, chromo junginių kiekiui ir jų pasiskirstymo tolygumui odoje. Įvertinus šiuos rodiklius galima teigti, kad odos neutralizavimą-minkštinimą tikslinga atlikti, naudojant 1 % amonio sulfato, 0,8 % pieno rūgšties ir 0,15 % fermentinio preparato Oropon ON2.
4. Siūlomą būdą neutralizuotos-minkštinamos plikės pikeliavimui reikia dėti mažiau sieros rūgšties, nes pikeliuojant įprastu būdu gaunama plikė būna per rūgšti ir pasižymi labai žema suvirimo temperatūra. Naudojant pikeliavimui sieros ir acto rūgščių mišinį nepasiekiamas reikiamas pikeliavimo lygis. Geriausiomis savybėmis pasižyminti pikeliuota plikė gauta dedant 1 % sieros rūgšties. Tuomet jos pH būna – 3,72, o suvirimo temperatūra – 48,7 °C.
5. Natrio silikatu ir natrio sulfidu plikintą odą neutralizavus-minkštinus siūlomą būdą, pikeliavus dedant mažiau sieros rūgšties ir chrominus, chrominant buvo sunaudota 76,7 % chromo junginių, chromintame pusgaminyje jų buvo 4,61 %, o jo suvirimo temperatūra siekė 114 °C. Pagal šiuos rodiklius gautas chromintas pusgaminis visiškai atitiko tokiems pusgaminiams keliamus reikalavimus.

Literatūros sąrašas

1. ALI, R.M., NOFAL, Z.A. and ALI, H.E. Replacement of Lime with Sodium Hydroxide in Leather Tanning. *Environ.Sci.* [interaktyvus]. 2020, vol. 15, no. 3. pp. 159-172 [žiūrėta 2022-02-08]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Radwan-Nagar/publication/348410334_Journal_REPLACEMENT_OF_LIME_WITH_SODIUM_HYDROXIDE_IN_LEATHER_TANNING/links/5ffd967b92851c13fe070f13/Journal-REPLACEMENT-OF-LIME-WITH-SODIUM-HYDROXIDE-IN-LEATHER-TANNING.pdf
2. KHAMBHATY, Y. Applications of Enzymes in Leather Processing. *Environmental Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2020, vol. 18, no. 3. pp. 747-769 [žiūrėta 2022-02-10]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00971-5>
3. RAO, J.R., et al. Recouping the Wastewater: A Way Forward for Cleaner Leather Processing. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus], 2003, vol. 11, no. 5. pp. 591-599 [žiūrėta 2022-02-08]. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(02\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(02)00095-1)
4. ZENG, Y., et al. A Cleaner Deliming Process using Sodium Gluconate for Reduction in Nitrogen Pollution in Leather Manufacture. *Journal of the American Leather Chemists Association* [interaktyvus]. 2018, vol. 113, no. 01. pp. 19-25 [žiūrėta 2022-03-01]. Prieiga per: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3786/2973>
5. LAI-CHEONG, J.E. and MCGRATH, J.A. Structure and Function of Skin, Hair and Nails. *Medicine* [interaktyvus]. 2013, vol. 41, no. 6. pp. 317-320 [žiūrėta 2022-02-15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mpmed.2013.04.017>
6. GILABERTE, Y., PRIETO-TORRES, L., PASTUSHENKO, I. and JUARRANZ, Á. Nanoscience in Dermatology Elsevier, 2016 *Anatomy and Function of the Skin*, pp. 1-14 [žiūrėta 2022-03-01]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802926-8.00001-X>
7. CHAMBERS, E.S. and VUKMANOVIC-STEJIC, M. Skin Barrier Immunity and Ageing. *Immunology* [interaktyvus]. 2020, vol. 160, no. 2. pp. 116-125 [žiūrėta 2022-03-13]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1111/imm.13152>
8. Honari Golara. Sensitive Skyn Syndrome Honari Golara, Andersen Rosa, Maibach L. Howard ed., CRC Press, -03-31, 2017 *Skin Structure and Function* , pp. 16-19 [žiūrėta 2022-03-13]. Prieiga per: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=9jsPEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA16&dq=Skin+Structure+and+Function+golara&ots=Qyw_Sp7ao4&sig=UzqY5GgLUogLMQlcVYZ9FAeVITM&redir_esc=y#v=onepage&q=Skin%20Structure%20and%20Function%20golara&f=false
9. EL BOUSHY, A.R., EL BOUSHY, A.H., VAN DER POEL, A. and POEL, A.F.B. *Handbook of Poultry Feed from Waste: Processing and Use*. Springer Science & Business Media [interak, 2000.
10. MAXWELL, C.A. *Animal Hide Processing: Impact on Collagen Structure*. Cardiff University (United Kingdom), 2007.
11. *CHB Container Handbook: 19.5 Hides, Furs, Leather Goods* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-14]. Prieiga per: https://www.containerhandbuch.de/chb_e/scha/index.html?/chb_e/scha/scha_19_05.html
12. Bag Leather from Lower Grade Cow Hide: *CHAPTER-1 HIDES & SKINS* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-14]. Prieiga per: <http://trimax.yolasite.com/resources/PDF/Bag%20Leather%20from%20Lower%20Grade%20Cow%20Hide.pdf>

13. ABU ELFATAH, K.E. IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIRMENTS. *In Partial Fulfillment of the Requirments for the Dgeree of M.Sc.(Leather Production) Department of Meat Production Faculty of Animal Production April 2003*, 2003 [žiūrėta 2022-03-14]. Prieiga per: <http://api.uofk.edu:8080/api/core/bitstreams/3bb9b755-400a-4f31-b1d3-942211a2fa65/content>
14. E. DON WILSON. *Britannica: Form and Function* [interaktyvus]. -04-01, 2022 [žiūrėta 2022-03-14]. Prieiga per: <https://www.britannica.com/animal/mammal/Form-and-function>.
15. LAWTON, S. Skin 1: The Structure and Functions of the Skin. *Nurs.Times* [interaktyvus]. 2019, vol. 115. pp. 30-33 [žiūrėta 2022-03-14]. Prieiga per: <https://www.nursingtimes.net/clinical-archive/dermatology/skin-1-the-structure-and-functions-of-the-skin-25-11-2019/>
16. YOUSEF, H., ALHAJJ, M. and SHARMA, S. Anatomy, Skin (Integument), Epidermis, 2017 [žiūrėta 2022-03-14]. Prieiga per: <https://europepmc.org/article/nbk/nbk470464>
17. NAFISI, S. and MAIBACH, H.I. Emerging nanotechnologies in immunology Elsevier, 2018 *Skin Penetration of Nanoparticles* [interaktyvus]. pp. 47-88. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-40016-9.00003-8>
18. KNOX, S. and O'BOYLE, N.M. Skin Lipids in Health and Disease: A Review. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2021, vol. 236. pp. 105055 [žiūrėta 2022-03-16]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2021.105055>
19. BOUWSTRA, J.A., HELDER, R.W. and EL GHALBZOURI, A. Human Skin Equivalents: Impaired Barrier Function in Relation to the Lipid and Protein Properties of the Stratum Corneum. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2021, vol. 175. pp. 113802 [žiūrėta 2022-03-16]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.05.012>
20. BROWN, T.M. and KRISHNAMURTHY, K. StatPearls [Internet] StatPearls Publishing. 2021 *Histology, Dermis*. Prieiga per: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK535346/>
21. Mwinyihija, Mwinyikione. *Morphological Characteristics of Hides and Skins as Affected by various Environmental Parameters during Pre and Post Slaughter Treatment*. May 2006 [žiūrėta 2022-03-18]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/269927892_MORPHOLOGICAL_CHARACTERISTICS_OF_HIDES_AND_SKINS_AS_AFFECTED_BY_VARIOUS_ENVIRONMENTAL_PARAMETERS_DURING_PRE_AND_POST_SLAUGHTER_TREATMENT
22. AVILA RODRÍGUEZ, M.I., RODRÍGUEZ BARROSO, L.G. and SÁNCHEZ, M.L. Collagen: A Review on its Sources and Potential Cosmetic Applications. *Journal of Cosmetic Dermatology* [interaktyvus]. 2018, vol. 17, no. 1. pp. 20-26 [žiūrėta 2022-03-18]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1111/jocd.12450>
23. SHOULDERS, M.D. and RAINES, R.T. Collagen Structure and Stability. *Annual Review of Biochemistry* [interaktyvus]. 2009, vol. 78. pp. 929-958 [žiūrėta 2022-03-18]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>
24. VYSKOČILOVÁ, G., et al. Model Study of the Leather Degradation by Oxidation and Hydrolysis. *Heritage Science* [interaktyvus]. 2019, vol. 7, no. 1. pp. 1-13 [žiūrėta 2022-03-20]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0269-7>
25. NIMNI, M.E., et al. *Collagen*. CRC press Boca Raton, FL, USA., 2018. Prieiga per: file:///D:/Downloads/10.1201_9781351070799_previewpdf.pdf
26. CASSANO, A. Leather Industry, Unhairing-Liming. *Encyclopedia of Membranes* [interaktyvus], Aug 31, 2016. [žiūrėta 2022-03-20]. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_1349

27. UNHAIRING and LIMING [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-20]. Prieiga per: <http://en.kimyasal.boun.edu.tr/webpages/courses/leatherotechnology/deri14.htm>
28. J. BULJAN. UNIDO: *Cleaner Leather Technologies Suitable for Tanneries in Developing Countries. HAIR-SAVE LIMING PROCESS* [interaktyvus]. Aug, 2012 [žiūrėta 2022-03-20]. Prieiga per: https://leatherpanel.org/sites/default/files/publications-attachments/hair_save_lpm2012.pdf
29. SAI BHAVYA, K., et al. Leather Processing, its Effects on Environment and Alternatives of Chrome Tanning. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)* [interaktyvus]. 2019, vol. 10, no. 6 [žiūrėta 2022-03-21]. Prieiga per: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3527244
30. BEGHETTO, V., et al. The Leather Industry: A Chemistry Insight Part I: An Overview of the Industrial Process. *Sciences at Ca'Foscari* [interaktyvus]. 2013, no. 1| 2013 [žiūrėta 2022-03-21]. Prieiga per: https://iris.unive.it/retrieve/handle/10278/38269/28369/Ed_Ca_Foscari_2013_2_Leather_Ind.pdf
31. S. EDHOLM. *SkillCult: What Type of Lime should You use for Tanning and Rawhide?* [interaktyvus]. May 21, 2016 [žiūrėta 2022-03-21]. Prieiga per: <https://skillcult.com/blog/2016/5/21/what-type-of-lime-should-you-use-for-tanning-and-rawhide>
32. ARUNACHALAM, C. and SARITHA, K. Protease Enzyme: An Eco-Friendly Alternative for Leather Industry. *Indian Journal of Science and Technology* [interaktyvus]. 2009, vol. 2, no. 12. pp. 29-32 [žiūrėta 2022-03-21]. ISSN: 0974- 6846. Prieiga per: <https://sciresol.s3.us-east-2.amazonaws.com/IJST/Articles/2009/Issue-12/Article4.pdf>
33. SIRVAITYTE, J., BELESKA, K. and VALEIKA, V. Lime Free Unhairing: Sodium Aluminate as an Alternative Towards a Cleaner Process. *Journal of the American Leather Chemists Association* [interaktyvus]. 2016, vol. 111, no. 11. pp. 406-412 [žiūrėta 2022-03-25]. Prieiga per: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3652/2844>
34. *Bookbinding and the Conservation of Books A Dictionary of Descriptive Terminology: Liming* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-25]. Prieiga per: <https://cool.culturalheritage.org/don/dt/dt2080.html>
35. ANDRIOLI, E., PETRY, L. and GUTTERRES, M. Environmentally Friendly Hide Unhairing: Enzymatic-Oxidative Unhairing as an Alternative to use of Lime and Sodium Sulfide. *Process Safety and Environmental Protection* [interaktyvus]. 2015, vol. 93. pp. 9-17 [žiūrėta 2022-03-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.06.001>
36. SIVASUBRAMANIAN, S., MANOHAR, B.M., RAJARAM, A. and PUVANAKRISHNAN, R. Ecofriendly Lime and Sulfide Free Enzymatic Dehairing of Skins and Hides using a Bacterial Alkaline Protease. *Chemosphere* [interaktyvus]. 2008, vol. 70, no. 6. pp. 1015-1024 [žiūrėta 2022-03-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.036>
37. DE SOUZA, F.R. and GUTTERRES, M. Application of Enzymes in Leather Processing: A Comparison between Chemical and Coenzymatic Processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2012, vol. 29, no. 3. pp. 473-482 [žiūrėta 2022-03-25]. ISSN 0104-6632. Prieiga per: <https://www.scielo.br/j/bjce/a/6yDpzhWDV3JZxx6jb4YvVzQ/?format=pdf&lang=en>
38. MARMER, W.N., DUDLEY, R.L. and GEHRING, A.G. Rapid Oxidative Unhairing with Alkaline Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Leather Chemists Association*

- [interaktyvus]. 2003, vol. 98, no. 9. pp. 351-358 [žiūrėta 2022-03-25]. Prieiga per: <https://www.ars.usda.gov/research/publications/publication/?seqNo115=142086>
39. PUCCINI, M., SEGGIANI, M., CASTIELLO, D. and VITOLO, S. DEPOXO Process: Technical and Environmental Study of Hide Oxidative Unhairing, 2014 [žiūrėta 2022-03-25]. DOI: 10.3303/CET1436033
 40. PROKEIN, M., CHROBOT, A., RENNER, M. and WEIDNER, E. Free of Salt High-Pressure Delimiting of Animal Hides. *Environmental Science and Pollution Research* [interaktyvus]. 2020, vol. 27, no. 28. pp. [žiūrėta 2022-03-28]. ISSN 35567-35579. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-09765-2>
 41. *DELIMITING and BATING* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: <http://en.kimyasal.boun.edu.tr/webpages/courses/leathertechnology/deri16.htm>
 42. DENG, W., et al. Carbon Dioxide Delimiting in Leather Production: A Literature Review. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2015, vol. 87. pp. 26-38 [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.066>
 43. SIVAKUMAR, V., et al. Ammonia Free Delimiting Process in Leather Industry Based on Eco-Benign Products, 2015 [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/32199>
 44. CASSANO, A. Leather Processing, Delimiting-Bating. *Encyclopedia of Membranes* [interaktyvus]. Dec 15, 2015 [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1881-1
 45. UDDIN, T., CHOWDHURY, M. and RAZZAQ, A. Ammonia-Reduced Delimiting using Glycolic Acid and EDTA and its Effect on Tannery Effluent and Quality of Leather. *Journal of the American Leather Chemists Association* [interaktyvus]. 2018, vol. 113, no. 7 [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1537/1043>
 46. HU, J. and DENG, W. Application of Supercritical Carbon Dioxide for Leather Processing. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2016, vol. 113. pp. [žiūrėta 2022-03-28]. ISSN 931-946. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.104>
 47. KAVAN KUMAR, V., et al. Delimiting Process of Leather Fleshings as Lime Free Feedstock for Biomethanation Process in Tannery Industry, 2021 [žiūrėta 2022-03-28]. Prieiga per: <https://www.thepharmajournal.com/archives/2021/vol10issue11S/PartAC/S-10-11-208-163.pdf>
 48. AKTER, M.S., ALIM, M.A., ISLAM, S.B. and SAHA, B. Development of Conventional Ammonia Free Delimiting Agents in Leather Manufacturing in regarding the Environmental Pollution Control. *Nippon Journal of Environmental Science* [interaktyvus]. July 07, 2020 [žiūrėta 2022-03-28]. ISSN 2435-6786. Prieiga per: <https://doi.org/10.46266/njes.1013>
 49. LEI, C., et al. A Cleaner Delimiting Technology with Glycine for Ammonia-Nitrogen Reduction in Leather Manufacture. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2020, vol. 245. pp. 118900 [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118900>
 50. BLACK, M., et al. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins. *European Commission Database* [interaktyvus]. 2013, vol. 46. pp. 2013 [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: <https://ca.prtr.es/es/Data/images/TanningofHidesandSkinsBREFDEI.pdf?hdbaaaiiekfkfkfkf?ophdbaiekngdjekn?mglnoppplnopphd?imohlfcjmglnlno>

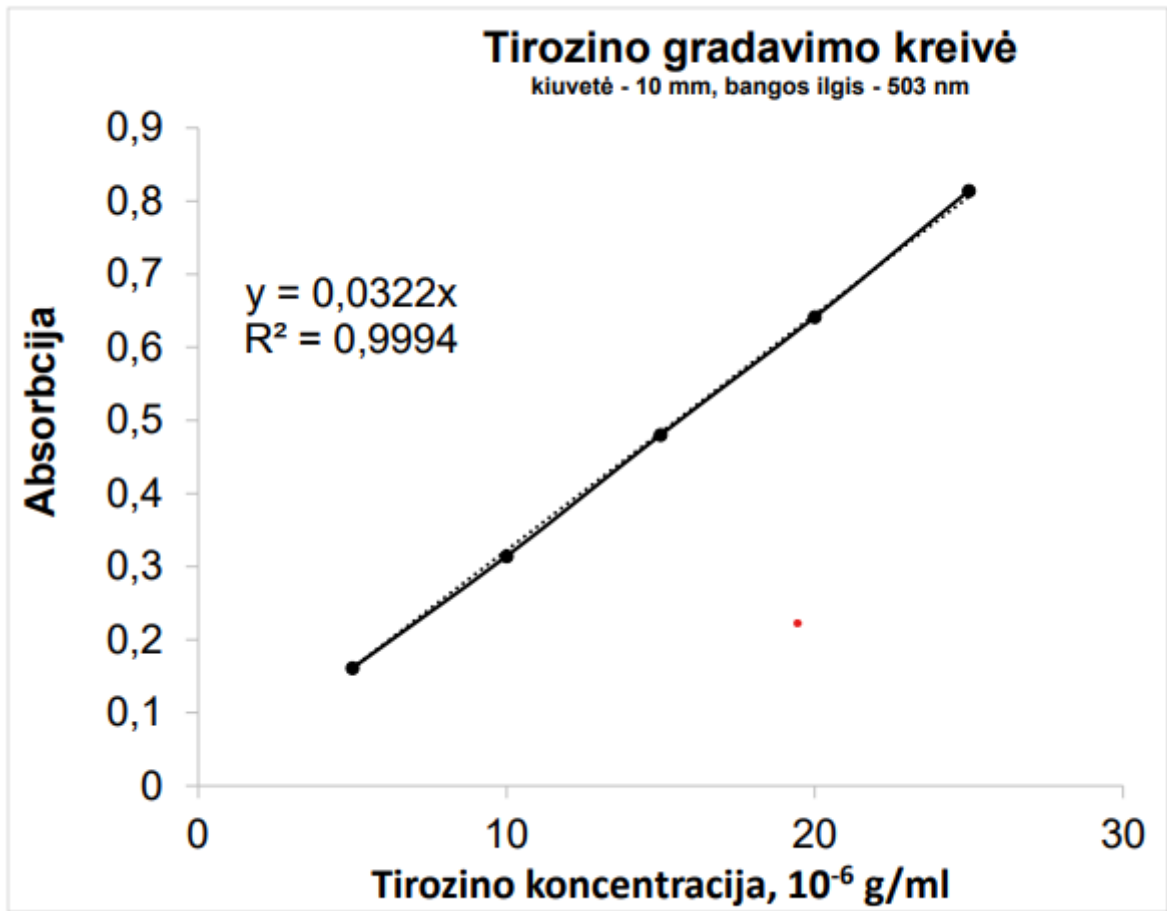
51. SATHISH, M., et al. Dry Ice—an Eco-Friendly Alternative for Ammonium Reduction in Leather Manufacturing. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2013, vol. 54. pp. 289-295 [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.046>
52. SATHISH, M., THAIKAIVELAN, P. and RAO, J.R. Application of GSK's Model in Leather Making: Quantification of the Environmental Efficiency of a Green Solvent Based Deliming Process. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [interaktyvus]. 2022 [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.1c08276>
53. BELESKA, K., et al. *Peculiarities of Neutralization of Lime-Free Pelt obtained using Sodium Aluminate*. The National Research & Development Institute for Textiles and Leather-INCDTP, 2016 [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Virgilijus-Valeika/publication/315639049_Peculiarities_of_Neutralization_of_Lime-Free_Pelt_Obtained_Using_Sodium_Aluminate/links/58ea4c72458515e30dcfb4ea/Peculiarities-of-Neutralization-of-Lime-Free-Pelt-Obtained-Using-Sodium-Aluminate.pdf
54. COVINGTON, A.D. *Tanning Chemistry: The Science of Leather*. Royal Society of Chemistry, 2009. Prieiga per: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=Og7OwDQp0CwC&oi=fnd&pg=PA445&dq=Tanning+Chemistry:+The+Science+of+Leather.+&ots=C5ltuEdVB5&sig=Te9diIum4NiE-TIIBVUw15m1j4I&redir_esc=y#v=onepage&q=Tanning%20Chemistry%3A%20The%20Science%20of%20Leather.&f=false
55. *Corbion: Tailor made: Lactic Acid for Leather* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-29]. Prieiga per: <http://www.corbion.com/biochemicals/chemicals/applications/leather>
56. ŠIRVAITYTĖ, J., VALEIKA, V., VALEIKIENĖ, K.B.V. and KOLODZEISKIS, V. Pelt Deliming with Peracetic Acid from Ecological Viewpoint. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Virgilijus-Valeika/publication/321331384_Pelt_deliming_with_peracetic_acid_from_ecological_viewpoint/links/5a1d2c9b45851537318961c2/Pelt-deliming-with-peracetic-acid-from-ecological-viewpoint.pdf
57. BIŠKAUSKAITĖ, R., VALEIKIENĖ, V. and VALEIKA, V. Enzymes for Leather Processing: Effect on Pickling and Chroming. *Materials* [interaktyvus]. 2021, vol. 14, no. 6. pp. 1480 [žiūrėta 2022-04-01]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma14061480>
58. SINGHANIA, R. R., et al. Chapter 13 - Industrial Enzymes. Iš: *Industrial biorefineries & white biotechnology*. Elsevier, 2015, pp. 473-497. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00015-X>
59. *Leather-Dictionary: Pickling* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-01]. Prieiga per: <https://www.leather-dictionary.com/index.php/Pickling>
60. ZHANG, X., et al. Application of Acidic Protease in the Pickling to Simplify the Pelt Bating Process. *Journal of Leather Science and Engineering* [interaktyvus]. 2021, vol. 3, no. 1. pp. 1-14 [žiūrėta 2022-04-01]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1186/s42825-021-00068-x>
61. *Creative Enzymes: Application of Enzymes in Leather Processing* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-04-01]. Prieiga per: https://www.creative-enzymes.com/resource/application-of-enzymes-in-leather-processing_63.html#:~:text=Bating%20is%20an%20important%20process,used%20in%20the%20bating%20process

62. ГОЛОВТЕЕВА Б. А., А. Б. КУЦИДИ, А. Л. САНКИН. Легкая и пищевая промышленность. Москва, 1982.
63. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 3380:2016], Oda. Fizikiniai ir mechaniniai bandymai. Susitraukimo temperatūros iki 100 °C nustatymas (ISO 3380:2015).
64. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [ISO 3380:2015] Leather — Physical and mechanical tests — Determination of shrinkage temperature up to 100 °C (ISO 3380:2015).
65. NEUMAN, R.E. and LOGAN, M.A. The Determination of Hydroxyproline. *Journal of Biological Chemistry* [interaktyvus]. 1950, vol. 184, no. 1. pp. 299-306 [žiūrėta 2022-04-22]. ISSN 0021-9258. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)51149-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)51149-8).
66. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 4045:2018] Oda. Cheminiai tyrimai. pH nustatymas ir skirtumo skaičius (ISO 4045:2008) = Leather — Chemical tests — Determination of pH and difference figure (EN ISO 4045:2018).
67. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 5398-1:2018] Oda. Cheminis chromo oksido kiekio nustatymas. 1 dalis. Kiekybinis įvertinimas titravimo būdu (ISO 5398-1:2018) = Leather — Chemical determination of chromic oxide content — Part 1: Quantification by titration (ISO 5398-1:2018).
68. Golovteeva, A.A., Kutsidi, D.A., Sankin, L.B.; Laboratornyj praktikum po khimiyi i tekhnologiyi kozhy i mekha. Legkaiya i Pischevaiya Prom. Moscow, 1982. (Russian)
69. CHOUDHARY, R.B., JANA, A.K. and JHA, M.K. Enzyme Technology Applications in Leather Processing, 2004.
70. LOFRANO, G., MERIC, S., ZENGIN, G.E. and ORHON, D. Chemical and Biological Treatment Technologies for Leather Tannery Chemicals and Wastewaters: A Review. *Science of the Total Environment* [interaktyvus]. 2013, vol. 461. pp. 265-281 [žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.004>
71. MAINA, P., OLLENGO, M.A. and NTHIGA, E.W. Trends in Leather Processing: A Review, 2019. Prieiga per: <http://41.89.227.156:8080/xmlui/handle/123456789/995>
72. CUNDY, T., REID, I.R. and GREY, A. Clinical Biochemistry: Metabolic and Clinical Aspects (Third Edition) W.J. MARSHALL, M. LAPSLEY, A.P. DAY and R.M. AYLING eds., Churchill Livingstone, 2014 *CHAPTER 31 - Metabolic Bone Disease*, pp. 604-635 [žiūrėta 2022-04-28]. ISSN 9780702051401. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-5140-1.00031-6>.
73. *Britannica: Hydroxyproline* [ineraktyvus]. [žiūrėta 2022-04-29]. Prieiga per: <https://www.britannica.com/science/hydroxyproline>
74. BELEŠKA, K., VALEIKIENĖ, V., ŠIRVAITYTE, J. and VALEIKA, V. Additional Opening Up of Derma After Enzymatic Unhairing. Prieiga per: https://www.researchgate.net/profile/Virgilijus-Valeika/publication/269103481_ADDITIONAL_OPENING_UP_OF_DERMA_AFTER_ENZYMATIC_UNHAIRING/links/548091f60cf22525dcb5f5bb/ADDITIONAL-OPENING-UP-OF-DERMA-AFTER-ENZYMATIC-UNHAIRING.pdf
75. P. ALLEN. *SATRA TECHNOLOGY: Determining Leather Shrinkage Temperature* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-01]. Prieiga per: <https://www.satrap.com/bulletin/article.php?id=1422#:~:text=Raw%20hides%20or%20skins%20shrink,a%20maximum%20of%20around%20120%C2%BAC>

76. C. JACKSON-MOSS. *ISTT: pH Control in the Tannery* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-03]. Prieiga per: https://sites.google.com/site/isttschool/useful-information/ph-control-in-the-tannery#h.p_GFBuqWZZUn6y
77. NASHY, E.H., OSMAN, O., MAHMOUD, A.A. and IBRAHIM, M. Molecular Spectroscopic Study for Suggested Mechanism of Chrome Tanned Leather. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [interaktyvus]. 2012, vol. 88. pp. 171-176 [žiūrėta 2022-05-03]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.024>
78. HEDBERG, Y.S. Chromium and Leather: A Review on the Chemistry of Relevance for Allergic Contact Dermatitis to Chromium. *Journal of Leather Science and Engineering* [interaktyvus]. 2020, vol. 2, no. 1. pp. 1-15 [žiūrėta 2022-05-05]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1186/s42825-020-00027-y>
79. *Leather-dictionary: Soaking* [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-08]. Prieiga per: <https://www.leather-dictionary.com/index.php/Soaking>.
80. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Dėl Lietuvos higienos normos HN 23:2011 „Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai. Matavimo ir poveikio vertinimo bendrieji reikalavimai“ patvirtinimo: 2011-09-01 Nr. V-824/A1-389 [interaktyvus]. Nauja redakcija nuo 2022-03-03 [žiūrėta 2022-05-10]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920/asr>
81. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Dėl Darboviečių įrengimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo: 1998-05-05 Nr. 85/233 [interaktyvus]. Nauja redakcija nuo 2019-07-09 [žiūrėta 2022-05-05]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.55826/asr>
82. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Dėl Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo: 2007-11-26 Nr. A1-331 [interaktyvus]. Nauja redakcija nuo 2021-11-20 [žiūrėta 2022-05-05]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802/asr>

Priedai

1 priedas. Tirozino gradavimo kreivė



2 priedas. Hidroksiprolino gradavimo kreivė

Hidroksiprolino gradavimo kreivė

