



Dilfuza ABDUSAMATOVA,
Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti dotsenti, k.f.n
E-mail: dilfuza6466@gmail.com

Sevara ALIMXANOVA,
Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti dotsenti

Adham RAFIKOV,
Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti professori, k.f.d

Dilnoza O'TKUROVA,
Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti doktoranti

Nargis KADIROVA,
Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti dotsenti, PhD

Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori, k.f.d. O.Maksumova taqrizi asosida

CHEMICAL PROCESSING OF CHROMIUM-CONTAINING TANNED LEATHER WASTE

Annotation

This study explores the possibility of obtaining a collagen-containing solution from chromium-containing leather waste in an environmentally safe and economically efficient manner. Dechroming of leather scraps was carried out using various acids, followed by the production of collagen hydrolysate through alkaline hydrolysis. Citric acid was identified as the most effective reagent for removing chromium, whereas the best collagen recovery was observed when ethylenediaminetetraacetic acid was used. The optimal ratio of solution mass to leather scrap mass was found to be 1:(5-10); at a ratio of 1:(15-20), a sharp decrease in product density and concentration was observed. Thus, it was concluded that dechroming scraps with citric acid at concentrations up to 9%, followed by hydrolysis in a 2-3% KOH solution, represents the most effective technological conditions for obtaining a collagen-containing solution.

Keywords: chromium-containing leather waste, dechroming, hydrolysate, tanned leather, ethylenediaminetetraacetic acid, citric acid.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ДУБЛЁНЫХ КОЖЕВЕННЫХ ОТХОДОВ

Аннотация

В данной работе рассмотрена возможность получения коллагенсодержащего раствора из хромсодержащих кожевенных отходов экологически безопасным и экономически эффективным способом. Проведено дехромирование кожевенных обрезков с использованием различных кислот, после чего получен коллагеновый гидролизат методом щелочного гидролиза. Наиболее эффективным реагентом для удаления хрома была определена лимонная кислота, тогда как наилучшее восстановление коллагена наблюдалось при применении этилендиаминтетрауксусной кислоты. Оптимальное соотношение массы раствора к массе кожевенных обрезков составляет 1:(5-10); при соотношении 1:(15-20) наблюдается резкое снижение плотности и концентрации продукта. Таким образом, установлено, что дехромирование обрезков лимонной кислотой концентрацией до 9% с последующим гидролизом в 2-3% растворе KOH являются наиболее эффективными технологическими условиями для получения коллагенсодержащего раствора.

Ключевые слова: хромсодержащие кожевенные обрезки, дехромирование, гидролизат, дублёная кожа, этилендиаминтетрауксусная кислота, лимонная кислота.

XROMLI OSHLANGAN CHARM CHIQINDILARINI KIMYOVIIY QAYTA ISHLASH

Annotatsiya

Ushbu ishda xromli teri chiqindilaridan ekologik xavfsiz va iqtisodiy jihatdan samarali usulda kollagen saqlovchi eritma olish imkoniyati ko'rib chiqildi. Teri qirindilari turli kislotalar yordamida xromsizlantirildi, so'ngra ishqoriy gidroliz orqali kollagen gidrolizati olindi. Xromni ajratib olishda eng samarali reaktiv sifatida limon kislotasi aniqlangan bo'lsa, kollagenning ajratib olishda eng yaxshi natijalar etilendiamintetraatsetat kislotaga qo'llanilganda kuzatildi. Eritma va qirindi massasining optimal nisbati 1:(5-10) deb belgilandi; 1:(15-20) nisbatda esa mahsulotning zichligi va konsentratsiyasi keskin kamaydi. Shunday qilib, xromli qirindilarni 9% gacha bo'lgan konsentratsiyadagi limon kislotasi bilan xromdan tozalash va 2-3% li KOH eritmasida gidroliz qilish kollagen saqlovchi eritma olishning eng samarali texnologik sharoitlari ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: xromli teri qirindilari, dexromlash, gidrolizat, oshlangan teri, etilendiaminotetraatsetat kislotasi, limon kislotasi.

Kirish. Charm, teri, poyabzal sanoatida yuzaga keladigan eng katta muammolardan biri – xrom aralashmasi bilan ifloslangan qattiq chiqindilarning, shu jumladan, xrom saqlovchi oqsilli chiqindilarning hosil bo'lishidir. Xromli qirindilarni qayta ishlash ekologiyani muhofaza qilish va resurslardan samarali foydalanish nuqtai nazaridan dolzarb muammo hisoblanadi. Ushbu chiqindilardan kollagen ajratib olish ayniqsa ahamiyatli bo'lib, hosil bo'lgan oqsilli gidrolizatlar turli sohalarda: yelimlar, plyonkalar ishlab chiqarish, qishloq xo'jaligi va kosmetika sanoatigacha qo'llanilishi mumkin [1, 2]. Teri chiqindilari texnologik maydonlarni band etishi, atrof-muhitni ifloslantirishi bilan bir qatorda, ularning parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan "issiqxona gazlari" bugungi kundagi eng jiddiy global ekologik muammolardan biri – sayyoramiz iqlimining isib borishiga sababchi bo'ladi.

Modifikatsiyalangan chiqindilardan ikkilamchi xomashyo sifatida, jumladan qo'shimcha qiymatga ega charm mahsulotlari ishlab chiqarishda foydalanilishi atrof-muhitni muhofaza qilishga yordam beradi [3].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Hozirgi kunda dunyo bo'yicha 90% dan ortiq charm mahsulotlari xromli oshlash usuli orqali ishlab chiqariladi, chunki xrom bilan oshlangan charm yuqori darajadagi ajoyib xususiyatlarni namoyon etadi [4, 5]. Shu jumladan, quyidagi tadqiqotlarda xromni maksimal darajada ishlatishtirish [6], xrom miqdorini kamaytirgan holda oshlash [7] va hatto xromsiz oshlash [8] kabi toza ishlab chiqarish natijalari keltirilgan. Yordamchi moddalarning qo'llanilishi oshlash jarayonida xromning singish tezligini sezilarli darajada oshiradi, bu esa xromning deyarli to'liq sarflanishiga sabab bo'ladi [9]. Teri oshlash jarayonida barqarorlashadi, biroq bu jarayon natijasida charmning o'zidan ham ko'proq yon mahsulotlar va chiqindilar hosil bo'ladi. [10]. Xromsizlantirish darajasini oshirish hamda charm chiqindilaridan olingan xromsizlantirilgan namunalarda asosida kollageniga asoslangan materiallarni ishlab chiqishda foydalanish mumkinligi aniqlandi [11]. An'anaviy proteolitik ferment yordamida ikki bosqichli gidroliz orqali kollagen gidrolizatini nisbatan arzon usulda olish o'rganildi [12]. Yuqori darajada dexromlashni va kollagenning gidrolizlanishini kamaytirishni ta'minlaydigan texnologiyani ishlab chiqish maqsadida chiqindilarga nisbatan kislotasi-ishqorni navbatma-navbat qo'llanilishi va gidroliz yordamchilari bilan ishlov berilishi aniqlandi [13]. Xromni dexromlash eritmasidan NaOH qo'shib, 70°C da 1 kun davomida aralashtirib, Cr(OH)₃ cho'kmasi sifatida ajratildi, dexromlash samaradorligi 97% ni tashkil etdi [14].

Ushbu tadqiqotning maqsadi teri qirindilarini kislotasi eritmalari bilan xromsizlantirish va ishlov yordamida gidrolizga uchratib kollagen saqlovchi eritma olishdan iborat.

Tadqiqot metodologiyasi. Bu tajribalarni ikki bosqichda olib borildi.

1-bosqich. Charm qirindilarini xromsizlantirish. Xromsizlantirishni uch xil kislotasi eritmasi bilan amalga oshirildi. 10% li etilendiaminotetraasetat kislotasi (EDTA), 7% li sirkasi kislotasi, 7% li limon kislotasi eritmasi bilan.

10 g xromli teri qirindilaridan tortib olib, ustiga tayyorlangan eritmalarni quyib, 60°C da 6-10 soat davomida termoshkafda saqlandi va vaqti-vaqti bilan aralashtirib turildi. Harorat ta'sirida eritmalar rangini o'zgartirib, binafsha rangga kirdi. Bu Cr³⁺ ionlarining eritmaga o'tganini ko'rsatadi. Xromsizlantirishdan so'ng namuna suvda bir necha marta yuvilib, xona haroratida quritildi. Xromsizlantirish jarayonidan qolgan eritmalar tarkibidagi quruq qoldiq aniqlandi. Xromsizlantirishni limon kislotasining 5%, 7%, 9% va 11% li eritmalarida ham bajarildi.

2-bosqich. Kollagen gidrolizatini olish. Oqsilni ajratib olish uchun ishqoriy gidroliz amalga oshirildi. Buning uchun xromsizlantirilgan qirindilarini idishga solib, ustiga 2% li KOH eritmasi (pH=11-12) dan quyilib, 50-60° C da 6-12 soat termoshkafda saqlandi. Natijada kollagen gidrolizati hosil bo'ldi. Gidrolizat bug'latilganda, qolgan kollagen va uning parchalaridan iborat bo'lgan massa kollagenning massa ulushi sifatida olindi. Kollagen gidrolizatini hosil qilish 2% li, 3% li va 5% li KOH eritmalarida ham amalga oshirildi.

Xromli teri qirindisi bilan eritmaning 1:5, 1:10, 1:20 nisbatlarda eritmaning konsentratsiyalarini o'zgartirib kollagen gidrolizati hosil qilindi.

Teri qirindilarning morfologiyasi va mikrostrukturasi EVO/LS10 skanerlovchi elektron mikroskopida, o'tuvchi nurlar rejimida (SEM-EDX) va mikroanaliz tizimi hamda qoplama qurilmasi bilan birgalikda o'rganildi. Teri qirindilarining ishlov berilmagan va xromsizlantirish jarayonidan keyingi tasvirlari B-150 OPTIKA rusumli mikroskopda (40x, 100x mashtablarda) olindi.

Tahlil va natijalar. Eritmalar tarkibidagi quruq qoldiq va gidrolizatdagi kollagenning massa ulushi qiymatlari hisoblandi (1-jadval).

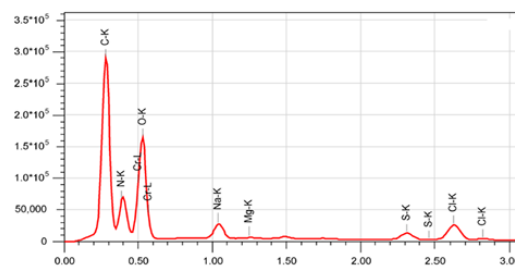
1-jadval

Eritmalar tarkibidagi quruq qoldiq va gidrolizatdagi kollagenning massa ulushi

№	Xromsizlantiruvchi vosita	1-bosqichdan qolgan quruq qoldiq, ω, %	2-bosqichdan keyingi kollagenning massa ulushi, ω, %	Eritmaning muhiti, pH
1.	EDTA	1,126	8,060	6,63
2.	Sirka kislotasi	1,102	6,126	6,46
3.	Limon kislotasi	5,980	7,414	6,84

Tajriba natijalari limon kislotasining Cr³⁺ ionlarini eritmaga ajratishda eng samarali (5,98%) ekanligini ko'rsatdi. Shu bilan birga, EDTA bilan ishlov berilganda gidrolizatdagi kollagen miqdori eng yuqori bo'lib, 8,06% ni tashkil etdi. Bu EDTA kollagenning strukturaviy yaxlitligini yaxshi saqlab qolishini anglatadi.

Limon kislotasi bilan ishlov berilgan namunalarda esa nisbatan yuqori miqdorda kollagen saqlab qolgan bo'lsa-da, EDTA natijalariga nisbatan biroz pastroq (7,414%) bo'ldi. Sirka kislotasi xrom ajratish va kollagen saqlanishi bo'yicha eng past natijalarni ko'rsatdi. Ishlov berilmagan dastlabki xromli teri qirindilari yuzasidagi elementlarning miqdor tarkibi 1-rasmda ko'rsatilgan.



1-rasm. Xromli teri qirindilari yuzasidagi elementlarning miqdor tarkibi.

Xromli teri qirindilarining yuzasida asosan uchta element aniqlandi: uglerod, kislorod va azot; kamroq miqdorda natriy, xlor, xrom va oltingugurt topildi. Shuningdek, magniy, kaliy, kalsiy va kremniyning izlari aniqlangan. Xromli teri qirindilarining yuzasidagi elementlarning miqdor tarkibi 2-jadvalda keltirilgan. 1-qatorda ishlov berilmagan dastlabki teri qirindilarining element tarkibi, 2-qatorda xromsizlantirishdan keyingi teri qirindilarining element tarkibi keltirilgan.

Element tahlilining natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

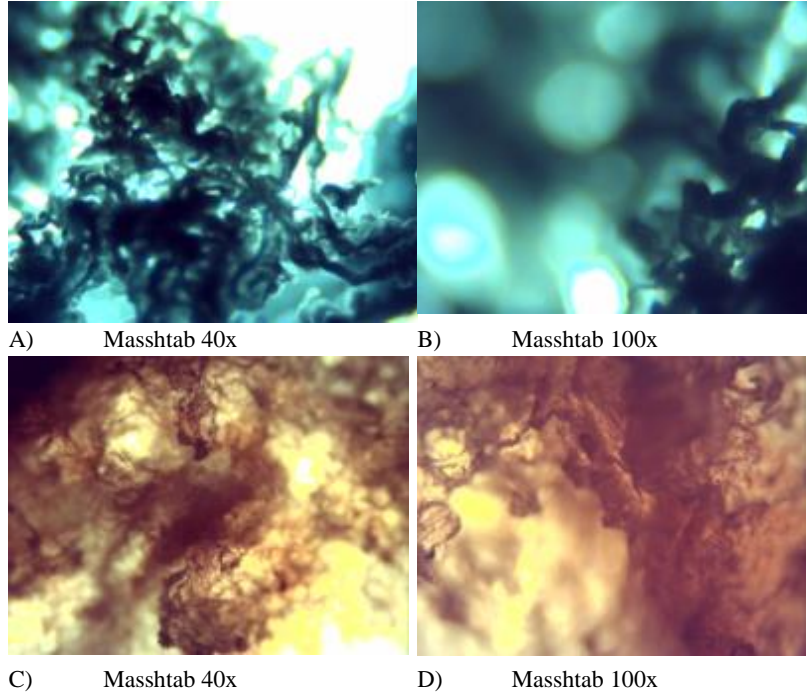
2-jadval

Xromli teri qirindilarining element tahlili natijalari

№	Cr, %	C, %	O, %	N, %	Na, %	Cl, %	S, %
1	0,59±0,00	37,05±0,02	36,71±0,04	22,21±0,03	1,54±0,01	1,32±0,00	0,52±0,00
2	0,14±0,00	40,38±0,02	39,79±0,04	19,31±0,03	0,00	0,00	0,32±0,00

2-jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinishicha, Teriga ishlov berish jarayonida azot, oltinugurt, xromning miqdori kamaygan, natriy va xlarning asosiy qismi yuvilib ketgan. Uglerod va kislorodning miqdori oshganligini ko'rish mumkin.

2 (A, B)-rasmlardan ko'rinishicha, teri qirindilarining tarkibida xromning miqdori ko'p bo'lgani uchun rangi to'q yashil rangda ekanligini ko'rish mumkin. 2 (C, D)-rasmdagi ishlov berishdan keyingi tasvirlarida teri qirindilarining tarkibida xromning miqdori keskin kamayganligi tufayli morfologiyasida o'zgarish sodir bo'lganligini, g'adir-budurligi kamayib, rangi ham o'zgarganligi ko'rinadi.



A) Massstab 40x

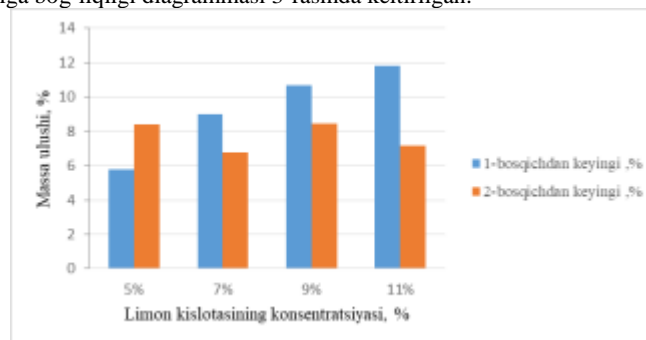
B) Massstab 100x

C) Massstab 40x

D) Massstab 100x

2-rasm. Teri qirindilarining ishlov berishdan oldingi (A,B) va xromsizlantirishdan keyingi tasvirlari (C,D).

Limon kislotasining turli konsentratsiyalarda xromli teri qirindilariga ishlov berilgandan keyin dexromlanish jarayonidagi qattiq qoldiqning massa ulushiga bog'liqligi diagrammasi 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. Limon kislotasi konsentratsiyasining dexromlanish jarayonidagi qattiq qoldiqning massa ulushiga bog'liqligi

3-rasmdan ma'lum bo'lishicha, dexromlash jarayonida limon kislotasining konsentratsiyasi oshgani sari 1-bosqichdan keyingi massa ulushi oshadi: 5,79→9,01→10,66. Bu shuni ko'rsatadiki, yuqori konsentratsiyali limon kislotasi xromni samaraliroq chiqarib yuboradi. Ammo 2-bosqichda limon kislotasining konsentratsiyasi 5% bo'lganda kollagenning eritmadagi massa ulushi 8,4% ni tashkil qilsa, 7%→6,79% ni, 9%→8,45% ni tashkil qildi. Konsentratsiya optimal bo'lmaganda, pastroq natijani ko'rsatdi. Limon kislotasining konsentratsiyasi ortgani sari xrom qirindilarining tarkibidagi xromni eritmadan ajratib olish samaradorligi oshadi. 9% konsentratsiyali limon kislotasidan foydalanilganda, 1-bosqichdan keyingi massa ulushi 10,66% ni, kollagenning massa ulushi eng yuqori samaradorlikni 8,45% ni tashkil qildi.

Xromli teri qirindilarining ishqoriy gidrolizi va qirindi massasi:eritma turli nisbatining qattiq qoldiq massa ulushiga ta'siri 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

Xromli teri qirindilarining ishqoriy gidrolizida KOH konsentratsiyasi hamda qirindi: eritma nisbatining qattiq qoldiq massasi ulushiga ta'siri

№	KOH (%)	1-bosqichdan keyingi ω, %	2-bosqichdan keyingi ω, %	Xrom qirindisi: eritma	1-bosqichdan keyingi ω, %	2-bosqichdan keyingi ω, %
1	2%	7,41	8,95	1:5	14,98	5,60
2	3%	6,81	9,83	1:10	8,71	5,39
3	5%	8,41	6,11	1:20	7,05	1,72

3-jadval ma'lumotlariga ko'ra, gidroliz uchun ishlatiladigan KOH eritmasining konsentratsiyasi ham natijaga sezilarli ta'sir ko'rsatdi. KOH konsentratsiyasi oshgani sari 2-bosqichdan keyingi massa ulushi o'zgaruvchan 2% →8,95; 3%→9,83; 5%→6,11. Ma'lum bo'lishicha, 2% yoki 5% KOH eritmasida samaradorlik kamayadi, 3% KOH eritmasi optimal natija bergan, ya'ni gidrolizdan keyingi eng yuqori massa ulushi (9,83%) qayd etilgan.

Eritma nisbati oshgani sari, ya'ni eritmaning hajmi ko'payganda, 1-bosqichdan keyingi massa ulushi kamaymoqda 14,98→8,71→7,05. 2-bosqichdan keyingi 5,60 →5,39→1,72. Bu shuni anglatadiki, suv miqdori ortishi massa ulushining suyultirilishiga olib keladi, natijada ajralgan moddaning konsentratsiyasini kamaytiradi. Eng yaxshi nisbat – 1:5 bo'lib, unda xromning ajralish samaradorligi yuqori natijani ko'rsatdi. 1:20 nisbatida esa 2-bosqichdan keyingi massa ulushi eng past (1,72%) qiymatga tushib ketgan.

Xulosa va takliflar. Xromsizlantirish uchun eng samarali vosita-limon kislotasi (5,98%). Gidrolizat tarkibidagi kollageni saqlab qolish uchun ishlatilgan kislotalar ichida eng samaralisi EDTA kislotasi (8,06%) ekanligi aniqlandi. Xrom qirindilarini 9% li limon kislotasi bilan dexromlash va 3% KOH eritmasi bilan gidroliz qilish eng maqbul natija beradi. Eritma va qirindilar massasi nisbati esa 1:(5-10) bo'lishi kerak, chunki 1:(15-20) nisbatda mahsulot zichligi keskin kamayadi. Bu natijalar xromli chiqindilarni qayta ishlash orqali ekologik muammolarni kamaytirish va yuqori qo'shimcha qiymatga ega mahsulotlar, jumladan, kollagen kabi foydali biomaterialni olish imkoniyatini namoyon etdi, u tibbiyot, kosmetika, qishloq xo'jaligi, biomeditsina yoki boshqa sohalarda ishlatilishi mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Świerczek L., Hercel P., Konkol I., Kuligowski K., Cenian A. Chromium Substitution Extraction Method for Its Recovery from Chromium-Tanned Leather Waste. *Materials(MDPI)* 2025, Vol. 18(1), P.118 <https://doi.org/10.3390/ma18010118>
2. Cabeza L., Taylor M., DiMaio G., Brown E., Marmer W., Carrió R., Celma P., Cot J. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium. *Waste Manag.* 2010; 18(3):211-218.
3. Antic D., Blagojevic B., Ducic M., Mitrovic R. Treatment of cattle hides with Shellac-in-ethanol solution to reduce bacterial transferability – A preliminary study. *Meat Science.* Vol. 85(1),2010,P.77-81
4. Ruixin Zh. A smart high chrome exhaustion and chrome-less tanning system based on chromium (III)-loaded nanoparticles for cleaner leather processing. *Journal of Cleaner Production.* 2020, 277:123278
5. Embialle M. Ultrasound assisted chrome tanning: Towards a clean leather production technology. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2016, 32:204-212
6. Oruko R., Selvarajan R., Ogola O. Contemporary and future direction of chromium tanning and management in sub Saharan Africa tanneries. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2020 133:369-386
7. Chojnacka K., Skrzypczak D., Mikula K., Izydorczyk G. Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy. *Journal Cleans Production*, 2021,313
8. Jiabo Sh., Li Sh. Life cycle assessment insights into nanosilicates-based chrome-free tanning processing towards eco-friendly leather manufacture. *Journal of Cleaner Production.* 2024, 434:139892
9. Renivaldo J.S., Deuber L.S., Flávio C.C., Eduardo R.B., Aldo E. Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite. *Polym Compos.* 2014; 36(12):2275-2281.
10. Vidaurre-Arbizu M., Pérez-Bou S., Zuazua-Ros A., Martín-Gómez C.. From the leather industry to building sector: Exploration of potential applications of discarded solid wastes. *Journal of Cleaner Production.* Volume 291, 1 April 2021, 125960
11. Garcia Balarim N., Silva Gomes D., Silva Gomes A., Camargo Cabrera F., Eloizo Job A.. Dechroming: An Alternative Treatment for Leather Shavings, to Obtain a Biocompatible Collagen without Environmental Impacts. *Materials Science Forum*, 2018, Vol. 930, P. 535-540. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.535>
12. Asava A., Sang P., Onyuka A.. Recovery of collagen hydrolysate from chromium tanned leather waste and its application in bioplastics. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 2019, Vol 103(2), P. 80-84
13. Ding W., Xuepin L., Zhang W.. Dechroming of Chromium-containing Leather Waste with Low Hydrolysis Degree of Collagen. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists.* June 2015 99(3):129-133
14. Tang Yu., Hu Z., Liu H., Hu W., Wang R.. Cyclic Dechroming Process for Chrome Shavings by Coordination Substitution Reaction and Photocatalysis. *Journal of the American Leather Chemists Association.* November 2014. <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3510>