

THE CHANGES ON SOME CHEMICAL PROPERTIES OF ARTIFICIALLY AGED GARMENT LEATHERS

MODIFICĂRILE UNOR PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE PIEILOR PENTRU CONFEȚII ÎMBĂTRÂNITE ARTIFICIAL

Nuray Olcay ISIK, Huseyin Ata KARAVANA*

Ege University, Engineering Faculty, Leather Engineering Department, 35100, Bornova-Izmir/Turkey,
email: huseyin.ata.karavana@ege.edu.tr

THE CHANGES ON SOME CHEMICAL PROPERTIES OF ARTIFICIALLY AGED GARMENT LEATHERS

ABSTRACT. Aging is a process of reversible and/or irreversible structural change of material, which depends on structural characteristics and environmental factors. Heat, humidity, UV radiation, chemical effects and their causes in visible and invisible damages which lead to structural deteriorations and decreases in fastness are some factors that aging in leathers and leather products depends on. In this research, chromium (VI) and formaldehyde contents which resulted after artificial aging procedure in chrome, vegetable and semi-vegetable tanned garment leathers, caused by the chemical decomposition, have been investigated. Temperature, humidity and temperature/UV radiation have been chosen as aging factors. According to the findings, in finished garment leather samples, chromium (VI) and formaldehyde contents were higher than acceptable limits and aging conditions effective on level of increase have been investigated through ISO 17228 (2005) artificial aging procedure depending on temperature, humidity and UV radiation.

KEY WORDS: garment leather, artificial aging, chromium (VI), formaldehyde.

MODIFICĂRILE UNOR PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE PIEILOR PENTRU CONFEȚII ÎMBĂTRÂNITE ARTIFICIAL

REZUMAT. Îmbătrânirea este un proces reversibil și/sau ireversibil de schimbare a structurii unui material, care depinde de caracteristicile structurale și de factorii de mediu. Căldura, umiditatea, radiația UV, efectele chimice și daunele vizibile și invizibile ale acestora, reprezintă factori de care depinde îmbătrânirea pieilor și a produselor din piele și care conduc la deteriorări structurale și la reducerea rezistenței. În acest studiu, s-a investigat conținutul de crom (VI) și formaldehidă rezultat după procedura de îmbătrânire artificială la pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite cu crom, vegetal și combinat, cauzată de descompunerea chimică. Temperatura, umiditatea și temperatura /radiația UV au fost selectați ca factori de îmbătrânire. Conform investigațiilor, la probele de piele finită pentru îmbrăcăminte, conținutul de crom (VI) și formaldehidă determinat conform procedurii de îmbătrânire artificială ISO 17228 (2005), a fost mai mare decât limita acceptată, depinzând de condițiile de îmbătrânire efective, în funcție de temperatură, umiditate și radiație UV.

CUVINTE CHEIE: piele pentru îmbrăcăminte, îmbătrânire artificială, crom (VI), formaldehidă.

LES MODIFICATIONS DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES CUIRS POUR LES VÊTEMENTS VIEILLIS ARTIFICIELLEMENT

RÉSUMÉ. Le vieillissement est un processus de changement structurel réversible et/ou irréversible d'un matériel, qui dépend des caractéristiques structurelles et des facteurs environnementaux. La chaleur, l'humidité, le rayonnement UV, les effets des produits chimiques et leurs dommages visibles et invisibles qui conduisent à des détériorations structurelles et à la réduction de la résistance sont des facteurs sur lesquels dépend le vieillissement du cuir et des produits en cuir. Dans cette étude, on a étudié la teneur en chrome (VI) et en formaldéhyde résultée après la procédure de vieillissement artificiel des cuirs pour les vêtements à tannage au chrome, végétal et semi-végétal, causé par la décomposition chimique. La température, la température/l'humidité et la température/le rayonnement UV ont été sélectionnés en tant que facteurs de vieillissement. Selon les résultats, aux échantillons de cuir fini pour les vêtements, la teneur en chrome (VI) et en formaldéhyde au dessus des limites acceptées et les conditions de vieillissement au niveau de la croissance ont été étudiés selon la procédure de vieillissement artificiel ISO 17228 (2005) selon la température, l'humidité et le rayonnement UV.

MOTS CLÉS: cuir pour les vêtements, vieillissement artificiel, chrome (VI), formaldéhyde.

INTRODUCTION

The organic materials are predominantly made up of polymers that have ageing breakdown by depolymerisation process. In the photochemical degradation of the leather, the UV radiation acts as a catalyst of the oxidation process in organic materials. The result is the formation of peroxides from tannins and oils, which further catalyze hydrolysis [1].

Degradation results in the loss of spiral chain structure and/or breaking of individual polypeptide chains. The most likely cause of breaking polypeptide

INTRODUCERE

Materialele organice sunt în mare parte alcătuite din polimeri care îmbătrânesc prin procesul de depolimerizare. La degradarea fotochimică a pielii, radiația UV acționează ca un catalizator al procesului de oxidare la materialele organice. Rezultatul este formarea peroxizilor din taninuri și uleiuri, care catalizează mai departe hidroliza [1].

Degradarea are ca rezultat pierderea structurii de tip spirală și/sau ruperea lanțurilor polipeptidice individuale. Cea mai probabilă cauză a ruperii lanțurilor

* Correspondence to: Huseyin Ata KARAVANA, Ege University, Engineering Faculty, Leather Engineering Department, 35100, Bornova-Izmir/Turkey, email: huseyin.ata.karavana@ege.edu.tr

chains is hydrolytic decay with loss of α -amino and carboxylic groups. This degradation causes deterioration of collagen and tanned leather properties [2].

Through coercive ageing processes, leather may change and its structure might become degraded, extremely dry and brittle. The ageing process is very complex, affected by factors such as oxygen, humidity, temperature, presence of metal salts etc. Atmospheric exposure causes damage to leather, especially when exposed to sunlight [2].

The toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium is well known. Exposure to compounds of hexavalent chromium can cause skin allergies, dermatitis and ulcerations. These compounds can cause perforations of nasal septum and bronchial carcinomas. Trivalent and hexavalent chromium are in mutual dynamic equilibrium. Trivalent chromium is less permeable in whole cells and has lower redox potential compared to hexavalent chromium and hence is less toxic. Due to its high mobility and toxicity, hexavalent chromium gains more importance than trivalent chromium. The presence of chromium (VI) is one of the parameters of European Eco-Label for leather products. Various limit levels prescribed by different institutions are presented [3].

Oxidation of chromium (III) to chromium (VI) by oxygen in air during the processes carried out at higher pH in leather and leather products manufacturing process is an important cause of chromium (VI) generation. Chromium (III) undergoes oxidation into chromium (VI) in the presence of strong oxidizing agents under acidic conditions. Oxidation can also occur at higher pH with the help of mild oxidizing agents.

Treatment of crusts prior to dyeing with ammonia, sodium bicarbonate, cationic auxiliaries aiming better levelling and penetration may promote the oxidation of chromium. Thermal ageing or exposure to UV light can induce the formation of large amounts of chromium (VI). It is also reported that the natural light or UV light can induce the formation of chromium (VI).

Fatliquors have a significant role in the formation of chromium (VI). The kind of fatliquors known to cause the formation of chromium (VI) are sulphated fish oils, sulphited fish oils, fatliquoring products with single or multiple unsaturated fatty acids either free or esterified. The free radicals that are released by the unsaturated lipids in the presence of UV light can

polipeptidice este degradarea hidrolitică prin pierderea grupelor α -amino și carboxilice. Această degradare provoacă deteriorarea colagenului și a proprietăților pielii tăbăcite [2].

Prin intermediul proceselor coercitive de îmbătrânire, pielea se poate modifica, iar structura sa se poate degrada și poate deveni extrem de uscată și friabilă. Procesul de îmbătrânire este foarte complex, influențat de factori precum oxigenul, umiditatea, temperatura, prezența sărurilor metalice etc. Expunerea atmosferică dăunează pielii, mai ales când este expusă la lumina soarelui [2].

Toxicitatea și mutagenicitatea cromului hexavalent sunt bine-cunoscute. Expunerea la compușii cromului hexavalent poate cauza alergii cutanate, dermatite și ulceratii. Acești compuși pot cauza perforații ale septului nazal și carcinoame bronșice. Cromul trivalent și cel hexavalent sunt într-un echilibru dinamic reciproc. Cromul trivalent este mai puțin permeabil în celule întregi și are un potențial redox mai scăzut în comparație cu cromul hexavalent, prin urmare fiind mai puțin toxic. Din cauza mobilității și toxicității sale ridicate, cromul hexavalent capătă mai multă importanță decât cromul trivalent. Prezența cromului (VI) este unul din parametrii Eco-etichetei europene pentru produsele din piele. Sunt prezentate diverse limite stabilite de instituții diferite [3].

Oxidarea cromului (III) la crom (VI) datorită oxigenului din aer în timpul proceselor de fabricare a pieilor și a produselor din piele efectuate la pH ridicat reprezintă o cauză importantă a generării cromului (VI). Cromul (III) este supus oxidării în crom (VI) în prezența unui agent de oxidare puternic în condiții acide. Oxidarea poate avea loc și la un pH mai mare prin intermediul agenților de oxidare mai slabi.

Tratamentul pieilor crust cu amoniac, bicarbonat de sodiu, auxiliari cationici înainte de vopsire cu scopul de a obține o uniformizare și o penetrare mai bună poate facilita oxidarea cromului. Îmbătrânirea termică sau expunerea la lumină UV poate induce formarea cromului (VI) în cantități mari. Se raportează, de asemenea, că lumina naturală sau cea UV poate induce formarea cromului (VI).

Agenții de ungere au un rol semnificativ în formarea cromului (VI). Tipurile de agenți de ungere cunoscuți pentru faptul că provoacă formarea cromului (VI) sunt uleiurile sulfatate de pește, uleiurile sulfite de pește, agenți de ungere care conțin unul sau mai mulți acizi grași nesaturați liberi sau esterificați. Radicalii liberi eliberați de lipidele nesaturate în prezența luminii UV pot cauza în mod semnificativ formarea cromului (VI). S-a constatat că și uleiurile sulfite vegetale cauzează formarea cromului (VI).

significantly cause the formation of chromium (VI). Sulphited vegetable oils were also found to cause chromium (VI) formation.

The use of formaldehyde in many construction materials means that it is a common indoor air pollutant. At concentrations above 0.1 mg/kg in air, inhaled formaldehyde can irritate the eyes and mucous membranes, potentially resulting in watery eyes, headache, a burning sensation in the throat, and difficulty breathing. Formaldehyde is also classified as a carcinogen.

In modern processing, formaldehyde can be used in the manufacture of certain polymeric-based synthetic tanning agents. Its presence in leather may be as a result of the condensation residue from some synthetic tanning agents.

Theoretically, formaldehyde should be fixed to the collagen during processing. However, some of the reactions used in the preparation of syntans are reversible. This means that, under certain conditions, it is possible that formaldehyde is liberated. Also oxidization of oils/fats can result in formaldehyde formation.

In this research, garment leather samples were artificially aged according to artificial aging standard test method by using temperature, temperature + humidity and temperature + UV radiation aging factors. Chromium (VI) and formaldehyde contents were analyzed to determine chemical impact of aging.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In this research, ten pieces of finished garment leathers tanned by chrome, semi-vegetal and vegetal were used as material.

Methods

Artificial Aging Process

Research materials were artificially aged by applying temperature, temperature + humidity and temperature + UV radiation aging factors according to ISO 17228:2005 [4]. Experimental design is shown in Table 1.

Utilizarea formaldehidei în numeroase materiale de construcții înseamnă că aceasta reprezintă un poluant des întâlnit al aerului din încăperi. La concentrații de peste 0,1 mg/kg în aer, formaldehida inhalată poate irita ochii și membranele mucoase, având ca rezultat posibil lăcrimarea ochilor, dureri de cap, senzația de arsură în gât și dificultăți respiratorii. Formaldehida este, de asemenea, clasificată ca substanță carcinogenă.

În cadrul prelucrării moderne, formaldehida poate fi utilizată la fabricarea unor agenți de tăbăcire sintetici pe bază de polimeri. Prezența acesteia în piele se poate datora reziduurilor de condensare de la agenți de tăbăcire sintetici.

Teoretic, formaldehida ar trebui să se fixeze de colagen în timpul prelucrării. Cu toate acestea, unele reacții utilizate la prepararea sintanilor sunt reversibile. Aceasta înseamnă că, în anumite condiții, este posibil să se elibereze formaldehida. De asemenea, oxidarea uleiurilor/grăsimilor poate avea ca rezultat formarea formaldehidei.

În acest studiu, probele de piele pentru îmbrăcăminte au fost îmbătrânite artificial conform metodei de testare standard utilizând următorii factori de îmbătrânire: temperatură, temperatură + umiditate și temperatură + radiație UV. Conținutul de crom (VI) și formaldehidă a fost analizat pentru a determina impactul chimic al îmbătrânirii.

MATERIALE ȘI METODE

Materialie

În acest studiu, zece bucăți de piele finită pentru îmbrăcăminte tăbăcită cu crom, vegetal și combinat au fost utilizate ca material.

Metode

Procesul de îmbătrânire artificială

Materialele de studiu au fost îmbătrânite artificial aplicând următorii factori de îmbătrânire: temperatură, temperatură + umiditate și temperatură + radiație UV conform ISO 17228:2005 [4]. Designul experimental este prezentat în Tabelul 1.

Table 1: Experimental design
Tabelul 1: Design experimental

Leather Types <i>Tipuri de piele</i>	Temperature <i>Temperatură</i>	Temperature + UV Ray <i>Temperatură + raze UV</i>	Temperature + Humidity <i>Temperatură + umiditate</i>
Chrome Semi-Vegetal and Vegetal <i>Crom Combinat și Vegetal</i>	Control <i>Martor</i>	Control <i>Martor</i>	Control <i>Martor</i>
	Trial 1 <i>Proba 1</i> 24 h 50°C	Trial 1 <i>Proba 1</i> 24 h 50°C + UV	Trial 1 <i>Proba 1</i> 24 h 50°C + %90
	Trial 2 <i>Proba 2</i> 24 h 60°C	Trial 2 <i>Proba 2</i> 24 h 60°C + UV	Trial 2 <i>Proba 2</i> 24 h 60°C + %90
	Trial 3 <i>Proba 3</i> 72 h 60°C	Trial 3 <i>Proba 3</i> 72 h 60°C + UV	Trial 3 <i>Proba 3</i> 72 h 60°C + %90
	Trial 4 <i>Proba 4</i> 168 h 50°C	Trial 4 <i>Proba 4</i> 168 h 50°C + UV	Trial 4 <i>Proba 4</i> 168 h 50°C + %90
	Trial 5 <i>Proba 5</i> 168 h 70°C	Trial 5 <i>Proba 5</i> 168 h 70°C + UV	Trial 5 <i>Proba 5</i> 168 h 70°C + %90

Chemical Analysis

In order to evaluate the chemical changes of garment leathers, analysis of chromium (VI) content (ISO 17075, 2007) [5] and formaldehyde content (ISO 17226-1, 2008) [6] were examined.

Statistical Analysis

Results were statistically analyzed to find out the significant differences between the means of every aging step of each aging procedure. For the stated purpose a descriptive statistical test, two-tail T-test and Duncan test were carried out using statistical software package (SPSS version 15.0).

RESULTS AND DISCUSSION

Chrome Tanned Garment Leather

It can be seen in Table 2, the more temperature factor increases, the more chromium (VI) and formaldehyde contents of chrome tanned garment

Analiza chimică

Pentru a evalua modificările chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte, s-au efectuat analiza conținutului de crom (VI) (ISO 17075, 2007) [5] și a conținutului de formaldehidă (ISO 17226-1, 2008) [6].

Analiza statistică

Rezultatele au fost analizate statistic pentru a evidenția diferențele semnificative dintre mediile fiecărei etape din procedura de îmbătrânire. În scopul declarat s-au efectuat un test statistic descriptiv, un test T bilateral și un test Duncan utilizând pachetul de programe statistice (SPSS versiunea 15.0).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Piele pentru îmbrăcăminte tăbăcită cu crom

După cum se poate observa din Tabelul 2, cu cât crește mai mult factorul de temperatură, cu atât mai mult crește conținutul de crom (VI) și de formaldehidă

leathers increase. The same effects can be seen by using temperature + humidity and temperature + UV factor more than by using temperature factor. According to EU Commission [3], Cr (VI) content of leathers should be max 10 mg/kg. In this research Cr(VI) contents of chrome tanned leathers after aging treatments 24 h 50°C, 24 h 50°C+UV, 24 h 50°C+%90, 72 h 60°C, 72 h 60°C+%90 were determined under 10 mg/kg. However, after aging processes 168 h 50°C, 168 h 50°C+UV, 168 h 50°C+%90, 168 h 70°C, 168 h 70°C + UV, 168 h 70°C + %90 Cr(VI) content of chrome tanned leathers was determined more than 10 mg/kg.

din pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite cu crom. Aceleași efecte pot fi observate utilizând factorii temperatură + umiditate și temperatură + UV mai mult decât utilizând factorul de temperatură. Conform Comisiei UE [3], conținutul de Cr (VI) din piei trebuie să fie de maximum 10 mg/kg. În acest studiu conținutul de Cr (VI) din pieile tăbăcite cu crom după tratamentul de îmbătrânire artificială 24 h 50°C, 24 h 50°C+UV, 24 h 50°C+%90, 72 h 60°C, 72 h 60°C + %90 a fost sub 10 mg/kg. Cu toate acestea, după procesele de îmbătrânire 168 h 50°C, 168 h 50°C+UV, 168 h 50°C+%90, 168 h 70°C, 168 h 70°C+UV, 168 h 70°C+%90 conținutul de Cr(VI) din pieile tăbăcite cu crom a fost peste 10 mg/kg.

Table 2: Chemical properties of artificially aged chrome tanned garment leathers
Tabelul 2: Proprietățile chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte tăbăcite cu crom și îmbătrânite artificial

Leather Samples <i>Probe piele</i>	X±S.E.	Hexavalent Chromium Content (ppm) <i>Conținut de crom hexavalent (ppm)</i> Artificial Aging Factors <i>Factori de îmbătrânire artificială</i>			Formaldehyde Content (ppm) <i>Conținut de formaldehidă (ppm)</i> Artificial Aging Factors <i>Factori de îmbătrânire artificială</i>		
		Temperature <i>Temperatură</i>	Temperature + UV ray <i>Temperatură + raze UV</i>	Temperature + Humidity <i>Temperatură + umiditate</i>	Temperature <i>Temperatură</i>	Temperature + UV ray <i>Temperatură + raze UV</i>	Temperature + Humidity <i>Temperatură + umiditate</i>
Control <i>Martor</i>	X±S.E.	4.53±0.03 ^f	4.53±0.03 ^f	4.53±0.03 ^f	6.65±0.04 ^f	6.65±0.04 ^f	6.65±0.04 ^f
Trial 1 <i>Proba 1</i>	X±S.E.	4.69±0.02 ^e	5.09±0.02 ^d	4.80±0.02 ^e	6.78±0.02 ^e	7.23±0.03 ^e	6.89±0.02 ^e
Trial 2 <i>Proba 2</i>	X±S.E.	6.58±0.04 ^d	7.25±0.02 ^d	6.79±0.02 ^d	7.61±0.05 ^d	8.03±0.06 ^d	7.74±0.05 ^d
Trial 3 <i>Proba 3</i>	X±S.E.	8.54±0.03 ^c	8.86±0.03 ^c	8.65±0.03 ^c	8.97±0.04 ^c	9.79±0.02 ^c	9.18±0.03 ^c
Trial 4 <i>Proba 4</i>	X±S.E.	10.71±0.03 ^b	11.27±0.03 ^b	10.86±0.03 ^b	10.24±0.03 ^b	10.90±0.04 ^b	10.38±0.04 ^b
Trial 5 <i>Proba 5</i>	X±S.E.	11.51±0.03 ^a	12.10±0.04 ^a	11.73±0.03 ^a	10.62±0.04 ^a	11.58±0.04 ^a	10.82±0.04 ^a

X, S.E. ar.d N.D. mean average, standard error of mean and not detected, respectively.

X, S.E. și N.D. semnifică media, eroarea standard a mediei și respectiv nedetectat.

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0.05$).

Formaldehyde contents of chrome tanned leathers were determined under Oeko-Tex 100's limit value of 75 ppm [7]. Automobile leather manufacturers suggest 5 ppm as formaldehyde limit value. It was determined that formaldehyde contents were more than 5 ppm in these leathers.

Conținutul de formaldehidă din pieile tăbăcite cu crom a fost sub valoarea limită de 75 ppm conform standardului Oeko-Tex 100 [7]. Producătorii de piele pentru industria de automobile sugerează o valoare limită de 5 ppm pentru formaldehidă. Conținutul de formaldehidă a fost mai mare de 5 ppm la aceste piei.

Semi-Vegetal Tanned Garment Leathers

Cr (VI) contents of semi vegetal tanned leathers after all aging treatments were determined under 10 mg/kg. Formaldehyde contents of semi-vegetal tanned leathers were determined under Oeko-Tex 100's limit value of 75 ppm [7]. Automobile leather manufacturers suggest 5 ppm as formaldehyde limit value. It was determined that formaldehyde contents were more than 5 ppm in these leathers. It can be seen in Table 3, the more temperature factor increases, the more chromium (VI) and formaldehyde contents of semi vegetal garment leathers increase. The same effects can be seen by using temperature + humidity and temperature + UV factor more than by using temperature factor.

Piele pentru îmbrăcăminte tăbăcită combinat

Conținutul de Cr (VI) din pieile tăbăcite combinat după toate tratamentele de îmbătrânire a fost sub 10 mg/kg. Conținutul de formaldehidă din pieile tăbăcite combinat a fost sub valoarea limită de 75 ppm conform standardului Oeko-Tex 100 [7]. Fabricanții de piele pentru industria de automobile sugerează o valoare limită de 5 ppm pentru formaldehidă. Conținutul de formaldehidă a fost mai mare de 5 ppm la aceste piei. După cum se poate observa în Tabelul 3, cu cât crește mai mult factorul de temperatură, cu atât mai mult crește conținutul de crom (VI) și de formaldehidă la pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite combinat. Aceleași efecte pot fi observate utilizând factorii temperatură + umiditate și temperatură + UV mai mult decât utilizând factorul de temperatură.

Table 3: Chemical properties of artificially aged semi-vegetal tanned garment leathers
Tabelul 3: Proprietățile chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte tăbăcite combinat și îmbătrânite artificial

Leather Samples Probe piele	Hexavalent Chromium Content (ppm) Conținut de crom hexavalent (ppm) Artificial Aging Factors Factori de îmbătrânire artificială			Formaldehyde Content (ppm) Conținut de formaldehidă (ppm) Artificial Aging Factors Factori de îmbătrânire artificială		
	Temperature Temperatură	Temperature + UV ray Temperatură + raze UV	Temperature + Humidity Temperatură + umiditate	Temperature Temperatură	Temperature + UV ray Temperatură + raze UV	Temperature + Humidity Temperatură + umiditate
Control Martor	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.45±0.03 ^f	5.45±0.03 ^f
Trial 1 Proba 1	X±S.E.	3.61±0.03 ^e	3.91±0.02 ^e	3.69±0.02 ^d	5.86±0.03 ^e	6.25±0.03 ^e
Trial 2 Proba 2	X±S.E.	4.81±0.03 ^d	5.41±0.03 ^d	4.98±0.03 ^D	6.79±0.02 ^d	7.15±0.03 ^d
Trial 3 Proba 3	X±S.E.	5.68±0.03 ^c	6.03±0.04 ^c	5.81±0.03 ^c	7.92±0.03 ^c	8.36±0.03 ^c
Trial 4 Proba 4	X±S.E.	7.54±0.03 ^b	7.95±0.03 ^b	7.70±0.03 ^C	9.00±0.05 ^b	9.40±0.01 ^b
Trial 5 Proba 5	X±S.E.	8.40±0.03 ^a	8.90±0.04 ^a	8.58±0.02 ^b	9.76±0.03 ^a	10.19±0.03 ^a

X, S.E. and N.D. mean average, standard error of mean and not detected, respectively.

X, S.E. și N.D. semnifică media, eroarea standard a mediei și respectiv nedetectat.

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0.05$).

Vegetal Tanned Garment Leathers

It can be seen in Table 4, the more temperature factor increases, the more formaldehyde contents of semi vegetal garment leathers increase. The same effects can be seen by using temperature + humidity and temperature + UV factor more than by using temperature factor.

Piele pentru îmbrăcăminte tăbăcită vegetal

După cum se poate observa în Tabelul 4, cu cât crește mai mult factorul de temperatură, cu atât mai mult crește conținutul de formaldehidă la pieile pentru îmbrăcăminte tăbăcite vegetal. Aceleași efecte pot fi observate utilizând factorii temperatură + umiditate și temperatură + UV mai mult decât utilizând factorul de temperatură.

Table 4: Chemical properties of artificially aged vegetal tanned garment leathers
Tabelul 4: Proprietățile chimice ale pieilor pentru îmbrăcăminte tăbăcite vegetal și îmbătrânite artificial

Leather Samples Probe piele	X±S.E.	Hexavalent Chromium Content (ppm) Conținut de crom hexavalent (ppm) Artificial Aging Factors Factori de îmbătrânire artificială			Formaldehyde Content (ppm) Conținut de formaldehidă (ppm) Artificial Aging Factors Factori de îmbătrânire artificială		
		Temperature Temperatură	Temperature + UV ray Temperatură + raze UV	Temperature + Humidity Temperatură + umiditate	Temperature Temperatură	Temperature + UV ray Temperatură + raze UV	Temperature + Humidity Temperatură + umiditate
Control Martor	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.09±0.04 ^f	5.09±0.04 ^f	5.09±0.04 ^f
Trial 1 Proba 1	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.30±0.01 ^e	5.73±0.02 ^e	5.39±0.02 ^e
Trial 2 Proba 2	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	5.93±0.04 ^d	6.39±0.03 ^d	6.22±0.02 ^d
Trial 3 Proba 3	X±S.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.69±0.02 ^c	7.44±0.03 ^c	6.87±0.04 ^c
Trial 4 Proba 4	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	7.93±0.04 ^b	8.55±0.02 ^b	8.17±0.03 ^b
Trial 5 Proba 5	X±S.E.	N.D.	N.D.	N.D.	8.87±0.03 ^a	9.55±0.03 ^a	9.14±0.02 ^a

X, S.E. and N.D. mean average, standard error of mean and not detected, respectively.

X, S.E. și N.D. semnifică media, eroarea standard a mediei și respectiv nedetectat.

^{a, b, c} values in the same column with different superscript letters are significantly different ($p < 0.05$).

^{a, b, c} valorile din aceeași coloană cu diferiți exponenți sunt semnificativ diferite ($p < 0.05$).

CONCLUSIONS

Understanding how leather and components will perform as whole products in differing climates is important for manufacturers and suppliers. This increasing need to predict the ageing characteristics and compatibility of materials within products has led to the design of a range of specific tests aimed at

CONCLUZII

Înțelegerea modului în care pielea și componentele acesteia se comportă ca produse integrale în diferite climate este importantă pentru producători și pentru furnizori. Această nevoie crescândă de a prevedea caracteristicile de îmbătrânire și compatibilitatea materialelor incluse în produs a dus la conceperea unei serii de teste specifice care vizează determinarea

determining how leather products will perform and age in different global geographical zones. Heat, humidity, UV radiation and chemical effects, thereby causing visible and invisible damages which lead to structural deteriorations and decreases in fastness are some factors that aging in leather and leather products depends on.

Acknowledgement

The authors would like to thank Ege University Scientific Research Project Department Directorate for financial support (Project No: 09-MÜH-013).

modului în care produsele din piele se vor comporta și vor îmbătrâni în diferite zone geografice. Căldura, umiditatea, radiația UV și efectele chimice care provoacă daune vizibile și invizibile care duc la deteriorări structurale și reduceri ale rezistenței reprezintă factori de care depinde îmbătrânirea pielii și a produselor din piele.

Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească Directoratului Departamentului de Proiecte de Cercetare Științifică al Universității Ege pentru sprijinul financiar (Proiect nr.: 09-MÜH-013).

REFERENCES

1. Herascu, N., Simileanu, M., Radvan, R., "Color Changes in the Artwork Materials Aged by UV Radiation", *Romanian Rep. Phys.*, 60(1), **2008**, 95-103.
2. Bajza, Z., Hitrec, P., Muzic, M., Medic, D., Krstic, D., "Experimental Studies in Restoration and Conservation of Historical Leather", *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, 88, **2004**, 18-22.
3. European Commission, "Environment", **2010**, in: European Commission homepage. Available via http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/pdf/furniture/draftcriteria_101203.pdf. Accessed 04.07.2010.
4. ISO 17228, "Leather -- Tests for Colour Fastness -- Change in Colour with Accelerated Ageing", **2005**, International Organization for Standardization, 7.
5. ISO 17075, "Leather – Chemical Tests – Determination of Chromium (VI) Content", **2007**, International Organization for Standardization, 9.
6. ISO 17226-1, "Leather – Chemical Determination of Formaldehyde Content – Part 1: Method Using High Performance Liquid Chromatography", **2008**, International Organization for Standardization, 6.
7. Oeke-Tex 100 Standard **2010**, Oeke-Tex Homepage Online, available from http://www.oeke-tex.com/my_html/tab_e.html, Accessed 03.07.2010.