

LEATHER DYEING: CAN THE PROCESS OVERCOME WATER QUALITY RESTRICTIONS?

VOPSIREA PIEILOR: ESTE POSIBIL CA PROCESUL SĂ SURMONTEZE RESTRICȚIILE PRIVIND CALITATEA APEI?

Govindan DEVIKAVATHI*, Victor JOHN SUNDAR, Chellappa MURALIDHARAN

Leather Process Technology Division, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Chennai, India, email: devikavathi@gmail.com, fax: 0091-44-24430267

LEATHER DYEING: CAN THE PROCESS OVERCOME WATER QUALITY RESTRICTIONS?

ABSTRACT. Dyeing is a process carried out to impart the required colour to the leather. Dyeing of leather plays an important role in the final appearance and aesthetics of leather. Water is the medium currently employed by the leather industry for the conversion of raw hides and skins to leather, including dyeing. Water quality, particularly in the places of tannery clusters in Tamil Nadu, India, was assessed. Many clusters are identified with water hardness in the range of 20000-35000 ppm. Dyeing is carried out by sourcing out the water in these areas. An attempt has been made to study the effect of hardness on the dyeing of leather using different classes of present day dyestuffs. Some interesting results have emerged based on the study carried out. The influence of water quality associated with the physico-chemical characteristics of the dyed leather is also reported in this paper. Apart from the need for significant quantity of water for dyeing, the quality of water plays an important role in leather making.

KEY WORDS: dyeing, dyes, hard water, colour, softness.

VOPSIREA PIEILOR: ESTE POSIBIL CA PROCESUL SĂ SURMONTEZE RESTRICȚIILE PRIVIND CALITATEA APEI?

REZUMAT. Vopsirea este un proces efectuat pentru a oferi pielii culoarea dorită. Vopsirea pielii joacă un rol important în aspectul final și estetic al pielii. Apa este mediul utilizat în prezent în industria de pielărie pentru prelucrarea pieilor brute în piele finită, inclusiv pentru vopsire. S-a evaluat calitatea apei, în special în zona grupurilor de tăbăcării din Tamil Nadu, India. Multe grupuri de tăbăcării se confruntă o duritate a apei în intervalul 20.000-35.000 ppm. În aceste zone, vopsirea se realizează cu apă din alte surse. S-a încercat studierea efectului durezzații apei asupra vopsirii pielii utilizând diferite clase de coloranți care se folosesc în prezent. Ca urmare a studiului realizat, au reieșit câteva rezultate interesante. În această lucrare se discută influența calității apei asupra caracteristicilor fizico-chimice ale pielii vopsite. În afară de necesitatea unei cantități importante de apă pentru vopsire, calitatea apei joacă un rol important în fabricarea pielii.

CUVINTE CHEIE: vopsire, coloranți, apă dură, culoare, moliciune.

LA TEINTURE DES CUIRS: PEUT LE PROCESSUS SURMONTER LES RESTRICTIONS SUR LA QUALITÉ DE L'EAU ?

RÉSUMÉ. La teinture est un processus effectué pour fournir la couleur désirée au cuir. La teinture du cuir joue un rôle important dans l'esthétique finale de la peau. L'eau est le moyen actuellement utilisé dans l'industrie du cuir pour le traitement des peaux en cuir fini, y compris la teinture. On a évalué la qualité de l'eau, en particulier dans les groupes de tanneries de Tamil Nadu, en Inde. De nombreux groupes sont confrontés à une dureté de l'eau dans la gamme de 20.000 à 35.000 ppm. Dans ces régions, la teinture est faite avec de l'eau provenant d'autres sources. On a tenté d'étudier l'effet de la dureté de l'eau sur la teinture du cuir en utilisant différentes classes de colorants qui sont utilisés aujourd'hui. Suite à l'étude, on a révélé des résultats intéressants. Cet article examine aussi l'influence de la qualité de l'eau associée aux propriétés physico-chimiques du cuir teint. Outre la nécessité d'importantes quantités d'eau pour la teinture, la qualité de l'eau joue un rôle important dans la production de la peau.

MOTS CLÉS: teinture, colorant, eau dure, couleur, douceur.

INTRODUCTION

The color of the leather is closely linked to the finishing operation and finished leather [1]. The success of the tannery mainly depends among other factors on the quality of water available to a tanner [2]. Water is one of the abundantly used chemical in leather making process [3]. It is known that the water containing hardness and chlorides, when used in the dyeing process, adversely affects the quality of the final product. If the salt content or the hardness is high, the electrolytes present in the water precipitate the dyes or weaken the shade and result in change of the expected

INTRODUCERE

Culoarea pielii este strâns legată de operațiunile de finisare și de pielea finită [1]. Succesul într-o tăbăcărie depinde, în principal, printre alți factori, de calitatea apei disponibile [2]. Apa este una dintre cele mai abundente substanțe chimice utilizate în procesul de fabricare a pielii [3]. Este cunoscut faptul că atunci când se utilizează în procesul de vopsire apă dură care conține cloruri, aceasta afectează în mod negativ calitatea produsului final. Dacă duritatea sau conținutul de sare este mare, electroliții prezenți în apă precipită coloranții sau diminuează nuanța, ducând la schimbarea culorii preconizate [4]. Se poate observa, de asemenea,

* Correspondence to: Govindan DEVIKAVATHI, Leather Process Technology Division, Central Leather Research Institute, Council of Scientific & Industrial Research, Chennai, India, email: devikavathi@gmail.com, fax: 0091-44-24430267

shade [4]. It may also be observed that the effect of dyeing due to the hardness is almost same irrespective of the color of the dye [5]. Hardness and chlorides of ground water in tannery clusters is about 20000-35000 ppm and is considered not suitable for processing based on existing methods. Dyeing is one of the critical operations of leather making deciding final value of leather. Hence a study has been undertaken to identify the effect of varying degrees of hardness in the leather dyeing.

EXPERIMENTAL

Leather dyeing trials were carried out using water with 20000 ppm total hardness, water containing 20000 ppm chlorides and compared with dyeing carried out with distilled water (control).

Materials

Experiments were performed with four different classes of dyes: acid, direct, basic, and metal complex dye (1:2). The dyes used are as follows:

Acid dye - C.I. Acid Blue 113

Direct dye - C.I. Direct Black 168

Metal complex dye - C.I. Acid Red 131

Basic dye used in the experiment is Basic Black, a heterogeneous dye.

Procedure for Dyeing of Leather

Method followed for the preparation of hard water is given below and the process adapted for dyeing is given in Tables 1 and 2.

Preparation of Hard Water

A standard method is followed to prepare standard hard water, in order to avoid regional variations. 1.0 g of pure, dry calcium carbonate is dissolved in minimum quantity of dilute HCl. To expel excess of acid and CO₂, the contents were boiled. The residue is dissolved in distilled water to make 1 L solution. The hardness of this solution would be 1 g/L or 1,000 ppm or 1 mg/mL. Each mL of this solution thus contains 1 mg of CaCO₃ equivalent hardness [6]. For experimental trials 20000 ppm hardness water is prepared as per standard procedure. Chloride hardness water, which is due to calcium chloride and magnesium chloride, was prepared by dissolving required quantities of calcium and magnesium chloride in

că efectul durității apei asupra vopsirii este aproape același, indiferent de culoarea colorantului [5]. Duritatea și clorurile din apele freatice utilizate în grupurile de tăbăcării este de aproximativ 20.000-35.000 ppm și este considerată nepotrivită pentru prelucrarea pielii pe baza metodelor existente. Vopsirea este una dintre operațiunile critice de fabricare a pielii, determinând valoarea finală a pielii. Prin urmare, s-a efectuat un studiu pentru a identifica efectul diferitelor grade de duritate a apei asupra vopsirii pielii.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-au efectuat încercări de vopsire a pielii utilizând apă cu duritate totală de 20.000 ppm, apă cu 20.000 ppm conținut de cloruri și s-a făcut o comparație cu vopsirea efectuată cu apă distilată (proba martor).

Materiale

Experimentele au fost efectuate utilizând patru clase diferite de coloranți: coloranți acizi, direcți, bazici și metal-complecși (1:2). Coloranții utilizați sunt următorii:

Colorant acid - C.I. Acid Blue 113

Colorant direct - C.I. Direct Black 168

Colorant metal-complex - C.I. Acid Red 131

Colorantul bazic folosit în experiment este Basic Black, un colorant eterogen.

Procedeu de vopsire a pielii

Metoda aplicată pentru prepararea apei dure este redată în continuare, iar procesul adaptat pentru vopsire este redat în Tabelele 1 și 2.

Prepararea apei dure

S-a aplicat o metodă standard pentru a pregăti apa dură obișnuită, pentru a evita variații regionale. Se dizolvă 1.0 g de carbonat de calciu anhidru pur într-o cantitate minimă de HCl diluat. Pentru a îndepărta excesul de acid și de CO₂, s-a fiert conținutul. Reziduu s-a dizolvat în apă distilată pentru a obține 1 L de soluție. Duritatea acestei soluții ar fi de 1 g/L, 1.000 ppm sau 1 mg/mL. Astfel, fiecare mL din această soluție conține 1 mg de CaCO₃ de duritate echivalentă [6]. Pentru studiile experimentale, se prepară apă cu duritatea de 20.000 ppm conform procedurii standard. Apa dură cu conținut de cloruri, care se datorează clorurii de calciu și clorurii de magneziu, a fost pregătită prin dizolvarea cantităților necesare de clorură de calciu și de

distilled water. For the study, 20000 ppm chloride hardness water is prepared [5]. Control trials were carried out with distilled water.

magneziu în apă distilată. Pentru studiu s-a preparat apă cu conținut de cloruri cu duritatea de 20.000 ppm [5]. Încercările pe proba martor au fost efectuate cu apă distilată.

Table 1: Process for dyeing of leather
Tabelul 1: Procesul utilizat la vopsirea pieilor

| Process and chemicals <i>Proces și substanțe chimice</i> | % | Comments <i>Observații</i> |
|---|-----|---|
| Washing <i>Spălare</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 200 | 20 min |
| Neutralisation <i>Neutralizare</i> | | |
| *Water <i>*Apă</i> | 150 | |
| Sodium formate <i>Formiat de sodiu</i> | 1 | |
| Sodium bicarbonate <i>Bicarbonat de sodiu</i> | 1 | |
| Water <i>Apă</i> | 10 | 3X15 min pH 5.5 |
| Washing <i>Spălare</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 200 | 20 min |
| Retanning and fatliquoring <i>Retăbăcire și ungere</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 100 | |
| Phenolic syntan <i>Sintan fenolic</i> | 10 | 60 min |
| Synthetic fatliquor <i>Agent de ungere sintetic</i> | 10 | 60 min Drained 60 min Scurs |
| Dyeing <i>Vopsire</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 150 | |
| *Dye <i>*Colorant</i> | 2.5 | 60 min |
| Fixing <i>Fixare</i> | | |
| Formic acid <i>Acid formic</i> | 2 | |
| Water <i>Apă</i> | 10 | 3X15+ 30 min drained/washed/draind 3X15+ 30 min scurs/spălat/scurs |
| | | Set, dried, staked, buffed <i>Așezat pe boc, uscat, întins pe capră, șlefuit</i> |

*Water - 20000ppm total hardness water and 20000 ppm of Chlorides

*Apă – apă cu duritate totală de 20.000 ppm și 20.000 ppm conținut de cloruri

*Dye - Acid, direct, basic and metal complex dye

*Colorant – acid, direct, bazic și metal-complecși

Table 2: Dyeing with basic dye
Tabelul 2: Vopsirea cu coloranți bazici

| Process and chemicals <i>Proces și substanțe chimice</i> | % | Comments <i>Observații</i> |
|---|-----|---|
| Washing <i>Spălare</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 200 | 20 min |
| Neutralisation <i>Neutralizare</i> | | |
| *Water <i>*Apă</i> | 150 | |
| Sodium formate <i>Formiat de sodiu</i> | 1 | |
| Sodium bicarbonate <i>Bicarbonat de sodiu</i> | 1 | |
| Water <i>Apă</i> | 10 | 3X15 min pH 5.5 |
| Washing <i>Spălare</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 200 | 20 min |
| Retanning and fatliquoring <i>Retăbăcire și ungere</i> | | |
| Water <i>Apă</i> | 150 | |
| Acrylic syntan <i>Sintan acrilic</i> | 2 | 20 min |
| Synthetic fatliquor <i>Agent de ungere sintetic</i> | 2 | 20 min |
| Phenolic syntan <i>Sintan fenolic</i> | 6 | 30 min |
| Synthetic fatliquor <i>Agent de ungere sintetic</i> | 8 | 60 min |
| Formic acid <i>Acid formic</i> | 2 | |
| Water <i>Apă</i> | 10 | 3X15+ 30 drained/washed/draind 3X15+ 30 scurs/spălat/scurs |
| Water <i>Apă</i> | 150 | |
| Basic dye <i>Colorant bazic</i> | 2.5 | 60 min drained/washed/draind 60 min scurs/spălat/scurs |
| | | Set, dried, staked, buffed <i>Așezat pe boc, uscat, întins pe capră, șlefuit</i> |

*Water - 20000ppm total hardness water and 20000 ppm of Chlorides

*Apă – apă cu duritate totală de 20.000 ppm și 20.000 ppm conținut de cloruri

Chrome tanned leather was used as a raw material for dyeing experiments. Neutralization, retanning and fatliquoring process was carried out before the commencement of dyeing process. Neutralization is the process performed to neutralize the free acid formed during the reaction of chrome with substrate. If the dyeing is performed without neutralization the cationic charge reacts very quickly with the anionic dyes, which will be fixed rapidly on the surface, giving uneven shades with poor penetration. Neutralization would reduce the surface cationic charge of the leather and help in more uniformly distributing the post tanning chemicals to get the desired properties in the final leather. A mixture of sodium formate and sodium bicarbonate is used to adjust the pH 4.5-5.0. It is necessary to wash the leathers thoroughly after neutralization to remove the salts formed during the process. If not removed, salts may pose problems in dyeing operation. Retanning improves feel and substance of the leather. Phenolic condensation products were used for retanning process. Fatliquoring is a process of coating the surface of the fibres and fibrils of the leather with a thin layer of lubricant, which imparts the required degree of softness to the leathers so that the fibres slide over one another without friction. Synthetic fatliquors (long chain hydrocarbons, esters of long chain fatty acids with alcohols) were used in the fatliquoring process. The retanning, fatliquoring process is kept standard for all dyeing trials. Dyeing process was carried out with acid, basic, direct and metal complex dyes individually. The dyes after penetration into the leathers were fixed by the addition of formic acid as per the conventional process.

Color Measurements

Reflectance measurements were carried out using a Mitton Roy Color Mate HDS instrument. The L, a, b and c values were recorded.

Exhaustion Studies in the Dyeing Experiments

The leathers are dyed with 2.5% of dyestuffs on the shaved weight, irrespective of the class of dyes. The calibration curves for all the dyes were prepared. Optical Density (OD) values for used dye liquor were found using spectrophotometer. From the calibration curves, the concentrations of dyes in the exhaust dye liquor were found.

S-a utilizat pielea tăbăcită cu crom ca materie primă pentru experimentele de vopsire. Procesele de neutralizare, retăbăcire și ungere au fost efectuate înainte de începerea procesului de vopsire. Neutralizarea este procesul efectuat pentru a neutraliza acidul liber format în timpul reacției cromului cu substratul. În cazul în care vopsirea se efectuează fără neutralizare, grupările pielii încărcate cationic reacționează foarte repede cu coloranții anionici, care se vor fixa rapid pe suprafața pielii, rezultând nuanțe inegale și o penetrare slabă. Neutralizarea reduce încărcarea cationică de la suprafața pielii și ajută la distribuirea mai uniformă a substanțelor chimice după tăbăcire pentru a obține proprietățile dorite la pielea finită. Se utilizează un amestec de format de sodiu și bicarbonat de sodiu pentru ajustarea pH-ului la 4,5-5,0. Este necesar ca pieile să fie bine spălate după neutralizare pentru a elimina sărurile formate în timpul procesului. Dacă nu sunt eliminate, sărurile pot crea probleme la operațiunea de vopsire. Retăbăcirea îmbunătățește tușeul și masa pielii. La procesul de retăbăcire s-au utilizat produse de condensare fenolică. Ungerea este un proces de acoperire a suprafeței fibrelor și fibrilelor pielii cu un strat subțire de lubrifiant, care conferă pieilor gradul necesar de moliciune, astfel încât fibrele să alunece una peste cealaltă fără a se produce frecare. În procesul de ungere s-au utilizat agenții de ungere sintetici (hidrocarburi cu lanț lung, esteri ai acizilor grași cu lanț lung cu alcooli). S-a utilizat procesul standard de retăbăcire și ungere la toate experimentele de vopsire. Procesul de vopsire a fost efectuat separat cu coloranți acizi, bazici, direcți și pe bază de complecși metalici. După penetrarea coloranților în piele aceștia au fost fixați prin adăugare de acid formic, conform procesului convențional.

Măsurarea culorii prin reflexie

Măsurarea factorului de reflexie a fost efectuată utilizând un instrument Mitton Roy Color Mate HDS. S-au înregistrat valorile L, a, b și c.

Studierea epuizării coloranților în urma experimentelor de vopsire

Pieile fălțuite sunt vopsite cu 2,5% din coloranți, indiferent de clasa de coloranți. S-au determinat curbele de etalonare pentru toți coloranții. Valorile densității optice (DO) pentru soluția colorantului folosit au fost determinate cu ajutorul spectrofotometrului. Cu ajutorul curbelor de etalonare s-a determinat concentrația coloranților în soluția de colorant epuizată.

Softness Measurement

Softness was determined using the softness tester in accordance with IUP-36. The softness of the leather is measured using the ST 300 D digital leather softness tester.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Leather dyeing experiments were carried out using water with 20000 ppm total hardness, water containing 20000 ppm chlorides and with distilled water for acid dye, basic dye, direct dye and metal complex dye.

Acid Dye

The colour measurement values of dyed leathers of control and experiments are shown in Table 3.

Table 3: Color measurement values of leathers for acid dye
Tabelul 3: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant acid

| Sample Probă | L* | a* | b* | C | H | ΔE |
|-------------------|--------|--------|---------|--------|---------|------------|
| Control Martor | 31.578 | 13.768 | -20.784 | 24.931 | 303.521 | - |
| Expt-1 | 29.390 | 12.099 | -12.041 | 17.040 | 315.140 | 1.588 |
| Expt-2 | 32.735 | 13.379 | -19.768 | 23.870 | 304.091 | 8.517 |

Control – distilled water

Martor – apă distilată

Expt 1 – 20000 ppm chlorides water

Expt 1 – 20.000 ppm apă cu conținut de cloruri

Expt 2 – 20000 ppm hardness water

Expt 2 – 20.000 ppm apă dură

It is observed that the dyeing process carried out with 20000 ppm hardness water shows a total color difference (ΔE) of 8.5 when compared to that of a control. The dyeing experiment with 20000 ppm chlorides water shows a total color difference of only (ΔE) of 1.5 when compared with the control. ΔL is significantly lower for experimental leathers compared to control leathers, indicating that control leathers are lighter in shade than the experimental leathers. The total hardness of water showed a major change when leathers were dyed with acid dyes. However, chloride

Măsurarea moliciunii

Moliciunea a fost determinată folosind aparatul de testare a moliciunii în conformitate cu IUP-36. Moliciunea pielii s-a măsurat cu aparatul digital de testare a moliciunii pielii ST 300 D.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Experimentele de vopsire a pielii au fost efectuate folosind apă cu duritate totală 20.000 ppm, apă cu 20.000 ppm conținut de cloruri și apă distilată pentru colorant acid, colorant bazic, colorant direct și colorant metal-complex.

Coloranți acizi

Valorile culorii probelor de piele vopsită (martor și experimente) sunt prezentate în Tabelul 3.

Se observă că procesul de vopsire efectuat cu apă cu duritate 20.000 ppm arată o diferență totală de culoare (ΔE) de 8,5 în comparație cu cea a probei martor. Experimentul de vopsire cu apă cu 20000 ppm conținut de cloruri indică o diferență de culoare totală de doar 1,5 (ΔE) în comparație cu proba martor. ΔL este semnificativ mai mic pentru probele experimentale, comparativ cu probele martor, indicând faptul că pielea martor are o nuanță mai deschisă decât cea a probelor experimentale. Duritatea totală a apei a produs o schimbare majoră atunci când pieile au fost vopsite cu coloranți acizi. Cu toate acestea, apa dură cu conținut

hardness exhibited marginal change compared with control.

Direct Dye

The color measurement values of leathers dyed with direct dye for control and experiment are given in Table 4.

Table 4: Color measurement values of leathers for direct dye
Tabelul 4: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant direct

| Sample Probă | L* | a* | b* | C | H | ΔE |
|-------------------|--------|-------|--------|-------|---------|------------|
| Control Martor | 24.744 | 2.816 | -0.148 | 2.820 | 356.995 | - |
| Expt-1 | 35.327 | 3.658 | -0.316 | 3.671 | 355.221 | 11.300 |
| Expt-2 | 35.900 | 4.002 | -1.501 | 4.274 | 339.435 | 10.617 |

It is observed that leathers processed with 20000 ppm total hardness water showed a total color difference (ΔE) of 11.3 when compared to that of a control. The dyeing process with 20000 ppm chlorides shows a total color difference (ΔE) of 10.6 when compared with control. ΔL is significantly higher for experimental leathers compared to control leathers, indicating that control leathers are darker in shade than the experimental leathers in accordance with the equation mentioned. This implies that hardness of water has dominant influence in the case of dyeing with direct dyes.

Basic Dye

Table 5 shows the color measurement values of control and experiment leathers processed with basic dye.

Table 5: Color measurement values of leathers for basic dye
Tabelul 5: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant bazic

| Sample Probă | L* | a* | b* | C | H | ΔE |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|--------|------------|
| Control Martor | 17.586 | 1.295 | 0.194 | 1.309 | 8.525 | - |
| Expt-1 | 19.220 | 1.889 | 0.643 | 1.996 | 18.804 | 3.457 |
| Expt-2 | 20.926 | 1.023 | 1.046 | 1.463 | 45.646 | 1.795 |

de cloruri a prezentat modificări ne semnificative comparativ cu proba martor.

Coloranți direcți

Valorile culorii probelor de piele vopsite cu colorant direct (martor și experimente) sunt prezentate în Tabelul 4.

Se observă că pieile prelucrate cu apă cu duritate totală de 20.000 ppm au prezentat o diferență totală de culoare de 11,3 (ΔE) în comparație cu cea a probei martor. Procesul de vopsire cu apă cu 20.000 ppm conținut de cloruri indică o diferență totală de culoare de 10,6 (ΔE) în comparație cu proba martor. ΔL este semnificativ mai mare pentru probele experimentale, comparativ cu proba martor, indicând faptul că proba martor are o nuanță mai închisă decât probele experimentale, în conformitate cu ecuația menționată. Acest lucru arată faptul că duritatea apei are o influență dominantă în cazul vopsirii cu coloranți direcți.

Coloranți bazici

Tabelul 5 prezintă valorile culorii probelor de piele (martor și experimente) prelucrate cu colorant bazic.

It is observed that leathers from experimental process show a total color difference (ΔE) of 3.3 when compared to that of a control process. The dyeing process carried out with 20000 ppm chlorides water shows a total color difference of only (ΔE) of 1.5, ΔL shows a less variation for control and experimental leathers. The changes observed were negligible.

Metal Complex Dyes

The color measurement values of leathers of control and experimental leathers dyed with metal complex dye are given in Table 6.

Table 6: Color measurement values of leathers for metal complex dye
Tabelul 6: Măsurarea valorilor culorii pieilor vopsite cu colorant metal-complex

| Sample Probă | L* | a* | b* | C | H | ΔE |
|-------------------|--------|--------|-------|--------|--------|------------|
| Control Martor | 55.871 | 39.290 | 7.741 | 40.405 | 11.145 | - |
| Expt-1 | 54.106 | 38.251 | 7.516 | 38.961 | 11.121 | 2.119 |
| Expt-2 | 55.109 | 39.326 | 7.670 | 40.067 | 11.036 | 0.766 |

It is observed that leathers from experimental dyeing process show a total color difference (ΔE) of 2.0 when compared to that of a control dyeing process. Δa and Δb show near zero values, which imply that the color has not been altered more. The impact of hardness on metal complex dye was practically insignificant.

Exhaustion Studies and Softness

Exhaustion studies were carried out for all dyeing experiments. The exhaustion results are tabulated in Table 7.

Table 7: Percentage of exhaustion of dyes
Tabelul 7: Procentul de epuizare a coloranților

| Dyes Coloranți | Control Martor | Expt-1 | Expt-2 |
|---|-------------------|--------|--------|
| Acid dye Colorant acid | 92+5 | 85+5 | 80+5 |
| Direct dye Colorant direct | 76+5 | 65+5 | 56+5 |
| Basic dye Colorant bazic | 92+5 | 81+5 | 86+5 |
| Metal complex dye Colorant metal-complex | 80+5 | 76+5 | 85+5 |

Se observă că probele experimentale de piele prezintă o diferență totală de culoare de 3,3 (ΔE) în comparație cu cea a probei martor. Procesul de vopsire efectuat cu apă cu 20.000 ppm conținut de cloruri indică o diferență totală de culoare de doar 1,5 (ΔE). ΔL prezintă o variație mai mică atât la proba martor, cât și la probele experimentale. Modificările observate au fost neglijabile.

Coloranți metal-complecși

Valorile culorii probelor de piele (martor și experimentale) vopsite cu coloranți metal-complecși sunt prezentate în Tabelul 6.

Se observă că probele experimentale prezintă o diferență totală de culoare de 2,0 (ΔE) în comparație cu proba martor. Δa și Δb prezintă valori aproape de zero, ceea ce indică faptul că nu s-a mai modificat culoarea. Impactul durității asupra colorantului metal-complex a fost practic nesemnificativ.

Analiza epuizării și a moliciunii

S-a efectuat analiza epuizării pentru toate experimentele de vopsire. Rezultatele epuizării sunt listate în Tabelul 7.

From the results it is observed that no major change is seen in the exhaustion of acid dyes when compared with control. In the case of direct dye the exhaustion is decreased by 20% for the leather processed with the hard water. With the basic dye exhaustion is comparable for control and experimental. No change is observed in the exhaustion of metal complex dyes for the control and experimental trials with hard water. Softness measurement values were tabulated in Table 8.

Din rezultate se observă că nu s-a produs nicio schimbare majoră la epuizarea coloranților acizi, în comparație cu proba martor. În cazul coloranților direcți, epuizarea scade cu 20% la pielea prelucrată cu apă dură. La coloranții bazici, epuizarea este comparabilă pentru proba martor și probele experimentale cu apă dură. Nu se observă nicio schimbare la epuizarea coloranților metal-complecși pentru proba martor și pentru probele experimentale cu apă dură. Valorile moliciunii au fost listate în Tabelul 8.

Table 8: Softness measurement values (mm)

Tabelul 8: Valorile moliciunii (mm)

| Dyes Coloranți | Control Martor | Expt-1 | Expt-2 |
|---|-------------------|--------|--------|
| Acid dye Colorant acid | 6.07 | 5.97 | 5.51 |
| Direct dye Colorant direct | 6.46 | 6.40 | 6.23 |
| Basic dye Colorant bazic | 5.87 | 5.14 | 5.12 |
| Metal complex dye Colorant metal-complex | 5.15 | 5.10 | 4.95 |

No major change is seen in the softness values for both control and experimental. Visual assessment data for the control and the experimental trials with acid, direct, basic, and metal complex dyes were tabulated in Tables 9, 10, 11, 12.

Nu se observă nicio schimbare majoră a valorilor moliciunii atât la proba martor, cât și la probele experimentale. Datele de evaluare vizuală pentru proba martor și pentru probele experimentale cu coloranți acizi, direcți, bazici și metal-complecși sunt prezentate în Tabelele 9, 10, 11, 12.

Table 9: Visual assessment of leathers for acid dye

Tabelul 9: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranții acizi

| Parameter Parametru | Control Martor | Expt-1 | Expt-2 |
|--|-------------------|--|--|
| Shade uniformity Uniformitatea nuanței | Good Bună | Good Bună | Moderate Moderată |
| Shade intensity Intensitatea nuanței | Good Bună | Slightly lighter Ușor mai deschisă | Darker Mai închisă |
| Penetration of dye Pătrunderea colorantului | 3 | 2 | 2 |
| Differential Dyeing Vopsire diferențiată | Nil Nul | Affinity for flesh side Afinitate pentru partea cărnosă | Affinity for flesh side Afinitate pentru partea cărnosă |
| Tone changes Schimbări de ton | Nil Nul | Nil Nul | Nil Nul |
| Softness Moliciune | 8 | 7 | 8 |
| Grain Smoothness Finețea feței | 9 | 8 | 8 |

Table 10: Visual assessment of leathers for direct dye
Tabelul 10: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranții direcți

| Parameter <i>Parametru</i> | Control <i>Martor</i> | Expt-1 | Expt-2 |
|---|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Shade uniformity <i>Uniformitatea nuanței</i> | Good <i>Bună</i> | Moderate <i>Moderată</i> | Moderate <i>Moderată</i> |
| Shade intensity <i>Intensitatea nuanței</i> | Good <i>Bună</i> | Lighter <i>Mai deschisă</i> | Lighter <i>Mai deschisă</i> |
| Penetration of dye <i>Pătrunderea colorantului</i> | 4 | 2 | 2 |
| Differential Dyeing <i>Vopsire diferențiată</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> |
| Tone changes <i>Schimbări de ton</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> |
| Softness <i>Moliciune</i> | 8 | 7 | 8 |
| Grain Smoothness <i>Finețea feței</i> | 9 | 8 | 8 |

Table 11: Visual assessment of leathers for basic dye
Tabelul 11: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranții bazici

| Parameter <i>Parametru</i> | Control <i>Martor</i> | Expt-1 | Expt-2 |
|---|---------------------------|--|--|
| Shade uniformity <i>Uniformitatea nuanței</i> | Good <i>Bună</i> | Good <i>Bună</i> | Good <i>Bună</i> |
| Shade intensity <i>Intensitatea nuanței</i> | Good <i>Bună</i> | Lighter <i>Mai deschisă</i> | Good <i>Bună</i> |
| Penetration of dye <i>Pătrunderea colorantului</i> | 1-2 | 1-2 | 1-2 |
| Differential Dyeing <i>Vopsire diferențiată</i> | Nil <i>Nul</i> | Affinity for flesh side <i>Afinitate pentru partea cărnoasă</i> | Affinity for flesh side <i>Afinitate pentru partea cărnoasă</i> |
| Tone changes <i>Schimbări de ton</i> | Redder <i>Mai roșu</i> | Slightly greener <i>Ușor spre verde</i> | Slightly <i>Ușoare</i> |
| Softness <i>Moliciune</i> | 8 | 7 | 8 |
| Grain Smoothness <i>Finețea feței</i> | 9 | 8 | 8 |

Table 12: Visual assessment of leathers for metal complex dye
 Tabelul 12: Evaluarea vizuală a pieilor pentru coloranții metal-complecși

| Parameter <i>Parametru</i> | Control <i>Martor</i> | Expt-1 | Expt-2 |
|---|--------------------------|---------------------|---------------------|
| Shade uniformity <i>Uniformitatea nuanței</i> | Good <i>Bună</i> | Good <i>Bună</i> | Good <i>Bună</i> |
| Shade intensity <i>Intensitatea nuanței</i> | Good <i>Bună</i> | Good <i>Bună</i> | Good <i>Bună</i> |
| Penetration of dye <i>Pătrunderea colorantului</i> | 4 | 2-3 | 2-3 |
| Differential Dyeing <i>Vopsire diferențiată</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> |
| Tone changes <i>Schimbări de ton</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> | Nil <i>Nul</i> |
| Softness <i>Moliciune</i> | 8 | 8 | 7 |
| Grain Smoothness <i>Finețea feței</i> | 8-9 | 8-9 | 8-9 |

CONCLUSIONS

The study has led to the following major observations. Presence of chlorides even up to 20000 ppm did not adversely affect leather dyeing with acid, basic and metal complex dyes. However, dyeing with direct dye in water of 20000 ppm chlorides did not produce satisfactory results. Presence of total hardness of about 20000 ppm resulted in poor dyeing characteristics when acid and direct dyes were used. However, basic and metal complex dyeing did not exhibit this behavior. With reference to the effect of hardness and chloride content on exhaustion of dyestuffs, only marginal impairment was observed. Marginal impairments on organoleptic properties were also observed when water quality was altered. This study, though limited to one dye in each class of dyes, has given some interesting results on the behavior of dyes with the hardness water in the dyeing of leather, probably providing the choice of dyes that could be used even with hard water.

CONCLUZII

Studiul a condus la următoarele observații majore. Prezența clorurilor, chiar și până la 20.000 ppm nu a afectat vopsirea pielii cu coloranți acizi, bazici și metal-complecși. Cu toate acestea, vopsirea cu coloranți direcți în apă cu conținut de cloruri de 20.000 ppm nu a oferit rezultate satisfăcătoare. Prezența durtății totale de aproximativ 20.000 ppm a oferit caracteristici slabe de vopsire atunci când s-au utilizat coloranți acizi și direcți. Cu toate acestea, coloranții bazici și cei metal-complecși nu au prezentat acest comportament. Referitor la efectul durtății și al conținutului de cloruri la epuizarea coloranților, s-a observat doar o deteriorare nesemnificativă. Deteriorări nesemnificative privind proprietățile organoleptice s-au observat, de asemenea, atunci când calitatea apei a fost modificată. Deși se limitează la un singur colorant din fiecare clasă de coloranți, acest studiu a dat rezultate interesante privind comportamentul coloranților în apă dură la vopsirea pieilor, oferind alternative pentru coloranți care ar putea fi utilizați chiar și cu apă dură.

REFERENCES

1. O'Flaherty, F., Roddy, N.T., Lollar, R.M., The Chemistry and Technology of Leather, **1978**, Reinhold Publishing Corporation, New York.
2. Kamat, D.H., Krishnan, T.S., Quality Control and Standardization in Leather Industry, CLRI Report, **1978**, 133.
3. John Sundar, V., Ramesh, R., Rao, P.S., Saravanan, P., Sridharanath, B., Muralidharan, C., Water Management in Leather Industry, *J. Sci. Ind. Res.*, **2001**, 60, 443.
4. Sharphouse, J.H., Leather Technician Handbook, **1983**, Leather Producers Association Northampton.
5. Selvaragavan, R., Vijayalakshmi, K., Raghunatha Rao, D., The Influence of Various Electrolytes and Hardwaters on the Stability of Fatliquor Emulsion, *Leather Science*, **1975**, 22, 266.
6. Jain, P.C., Jain, M., Engineering Chemistry, **2002**, Dhanpat Rai Publications, New Delhi.