

THE STUDY OF PRETANNING BOVINE SKINS WITH OLIGOMERIC BENZENESULFONIC MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN

STUDIUL PRETĂBĂCIRII PIEILOR BOVINE CU RĂŞINA OLIGOMERĂ MELAMIN-FORMALDEHIDICĂ BENZENSULFONATĂ

Melinda PRUNEANU^{1*}, Stelian Sergiu MAIER¹, Vasilica MAIER¹, Viorica DESENLICU²

¹"Gh. Asachi" Technical University of Iasi, 71 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: pruneanu_melinda@yahoo.com

²INCOTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

THE STUDY OF PRETANNING BOVINE SKINS WITH OLIGOMERIC BENZENESULFONIC MELAMINE-FORMALDEHYDE RESIN

ABSTRACT. This paper presents the study of pretanning bovine hides using a tanning oligomer based on benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin (RMFBS) in the presence or absence of resorcinol as crosslinking agent. In order to test the penetration and retention capacity, as well as the tanning power of the resin, pretanning treatments are applied, according to framework formulations, on bovine pelt samples, processed according to a classical process. The applied RMFBS treatment implies testing the ability of syntan to fix into the dermis and its ability to increase shrinkage temperature of pelt, upon individual application, or in combination with resorcinol. Leather samples thus treated are subjected to physical-chemical analyses by FTIR-ATR spectroscopy, fluorescence spectroscopy and SEM electron microscopy, in order to highlight both the structural changes in the collagen matrix and the ability of the resin to combine with functional groups of dermis proteins. The experimental data obtained confirm the pre-tanning capacity of the RMFBS oligomer, reaching the highest performances for an offer of 15% RMFBS dry substance in relation to the dermal substance.

KEY WORDS: pelt, pre-tanning, benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin, resorcinol, shrinkage temperature.

STUDIUL PRETĂBĂCIRII PIEILOR BOVINE CU RĂŞINA OLIGOMERĂ MELAMIN-FORMALDEHIDICĂ BENZENSULFONATĂ

REZUMAT. Această lucrare prezintă studiul pretăbăcirii pieilor bovine, utilizând oligomerul tanant pe bază de rășină melamin-formaldehidică benzensulfonată (RMFBS) în prezență sau în absență rezorcinei, ca agent de reticulare. În vederea testării capacitatei de penetrare și de reținere, precum și a potențialului tanant al rășinii, se aplică tratamente de tipul pretăbăciri, conform unor rețete cadre, asupra unor probe de piele gelatină de bovine, prelucrată printr-un procedeu clasic. Tratamentul cu RMFBS aplicat prevede testarea abilității de legare în dermă a sintanului și capacitatea sa de a spori temperatura de contracție a pielii gelatină, la aplicarea individuală, ori în asociere cu rezorcina. Probele de piele astfel tratate se analizează fizico-chimic, prin spectroscopia FTIR-ATR, spectroscopia de fluorescență și prin microscopia electronică SEM, în vederea evidențierii atât a schimbărilor structurale în matricea colagenică, cât și a capacitatei de combinare a rășinii cu grupele funcționale ale proteinelor dermei. Datele experimentale obținute confirmă capacitatea de pretăbăcire a oligomerului RMFBS, cu performanțele cele mai mari la o ofertă de 15% RMFBS substanță uscată, raportată la substanța dermică.

CUVINTE CHEIE: piele gelatină, pretăbăcire, rășină melamin-formaldehidică benzensulfonată, rezorcina, temperatură de contracție.

L'ÉTUDE DU PRÉTANNAGE DES CUIRS BOVINS À L'AIDE DE LA RÉSINE OLIGOMÉRIQUE MÉLAMINE-FORMALDÉHYDE BENZÈNESULFONIQUE

RÉSUMÉ. Cet article présente l'étude du prétannage des cuirs bovins en utilisant un oligomère tannant à base de la résine mélamine-formaldéhyde benzènesulfonique (RMFBS) en présence ou en absence de la résorcine comme agent de réticulation. Pour tester la capacité de pénétration et de rétention, aussi que le potentiel tannant de la résine, on a appliqué des traitements de prétannage, selon les formulations cadre, sur des échantillons de peau gélatine bovine, traitées par un procédé classique. Le traitement à RMFBS appliqué offre la possibilité de tester la capacité du syntan de se lier dans le derme et sa capacité à augmenter la température de rétrécissement de la peau gélatine, sur l'application individuelle, ou en combinaison avec le résorcinol. Les échantillons de peau ainsi traités sont soumis aux analyses physico-chimiques par la spectroscopie FTIR-ATR, la spectroscopie de fluorescence et la microscopie électronique SEM, pour mettre en évidence les changements structurels dans la matrice de collagène et la possibilité de mélanger la résine avec des groupes fonctionnels des protéines de la derme. Les données expérimentales obtenues confirment la capacité de prétannage de l'oligomère RMFBS, avec des performances supérieures pour une offre de 15% RMFBS matière sèche, rapporté à la substance cutanée.

MOTS CLÉS: peau gélatine, prétannage, résine mélamine-formaldéhyde benzènesulfonique, résorcinol, température de rétrécissement.

INTRODUCTION

In recent years, the whole philosophy of the leather processing sector development, especially the production of chemical auxiliaries focused on reducing

INTRODUCERE

În ultimii ani, întreaga filozofie de dezvoltare a sectorului de prelucrare a pieilor, dar mai ales cel al producției de auxiliari chimici s-a centrat pe reducerea

* Correspondence to: Melinda PRUNEANU, "Gh. Asachi" Technical University of Iasi, 71 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: pruneanu_melinda@yahoo.com

environmental aggression of chemical auxiliaries, due to increasingly severe restrictions regarding environmental pollution.

Melamine-formaldehyde resins (RMF) are condensation compounds of triazine derivatives with aldehydes, possibly altered in order to refine tanning effects. In the leather processing industry, melamine-formaldehyde resins have been reported since 1943, when the application of aqueous dispersions of methylolate melamines was suggested [1]. Oligomer condensates with linear molecules of triazine sulphonated derivatives were tested as individual tanning agents, but also in combination with vegetable tannins or crosslinking agents such as oxazolidine, tetrakis-(hydroxymethyl) phosphonium, finding acceptable effects of pre-tanning and even tanning, but which also present a series of shortcomings, especially related to instability during long-term storage and increased hydrophilicity of the leather [2-14].

This paper studies the use of benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin (RMFBS) as pre-tanning agent of bovine hides in a variable offer, in the presence or absence of resorcinol as crosslinking agent. RMFBS was obtained through a chemical synthesis process, in a melamine : formaldehyde : sodium sulphanilate molar ratio (1:2,5:0,8), without keeping stoichiometry, but with the possibility of changing the molecular weight by varying the procedure elements of synthesis, in particular by controlling the pH and the temperature range. Synthesized RMFBS has a molecular mass polydispersity. Three identified fractions with chemical structures and average gram-molecular weights are listed in Table 1.

RMFBS oligomer compounds have linear structure, which allows them to adopt a particular conformation in aqueous solution, favourable to the diffusion in the dermis microstructure [15-21].

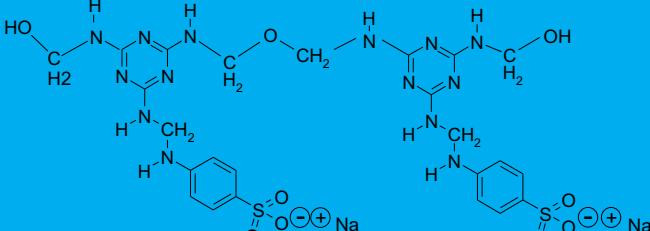
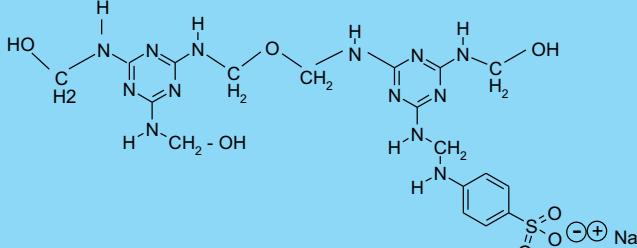
eco-agresivității auxiliarilor chimici de prelucrare, datorită restricțiilor din ce în ce mai severe privind poluarea mediului ambiant.

Rășinile melamin-formaldehidice (RMF) sunt compuși de condensare ai derivaților triazinici cu aldehyde, eventual modificați în vederea nuanțării efectelor tanante. În industria prelucrării pieilor, rășinile melamin-formaldehidice au fost semnalate încă din 1943, când s-a propus aplicarea dispersiilor apoase ale melaminelor metilolate [1]. Condensatele oligomere, cu molecule liniare ale derivaților triazinici sulfonați au fost testate drept agenți tananți individuali, dar și în asociere cu taninurile vegetale ori cu agenți de reticulare de tipul oxazolidinei, tetrakis-(hidroximetil) fosfoni, constatăndu-se efecte acceptabile de pretăbăcire și chiar de tăbăcire, dar care prezintă și o serie de deficiențe legate mai ales de instabilitatea în timp la stocare și de creșterea hidrofiliei pielii [2-14].

Prezenta lucrare studiază utilizarea rășinii melamin-formaldehidice benzensulfonată (RMFBS) ca agent de pretăbăcire a pieilor de bovine în condițiile unei oferte variabile, în prezență sau în absență rezorcinei ca agent de reticulare. RMFBS a fost obținută printr-un procedeu de sinteză chimică, în condițiile unui raport molar melamină : formaldehidă : sulfanilat de sodiu (1:2,5:0,8), fără păstrarea stoechiometriei, dar cu posibilitatea modificării masei moleculare prin varierea elementelor de procedură a sintezei, în special prin controlul pH-ului și al temperaturii de lucru. RMFBS sintetizată prezintă o polidispersitate a masei moleculare. Se identifică trei fracții cu structurile chimice și masele molare medii cuprinse în Tabelul 1.

Compușii oligomeri RMFBS au structura liniară, fapt ce le permite adoptarea unei conformații particulare în soluție apoasă, favorabilă difuziei în microstructura dermei [15-21].

Table 1: Chemical structures of RMFBS fractions
Tabelul 1: Structurile chimice ale fracțiilor RMFBS

No. of fraction <i>Nr. fracției</i>	Chemical structures of RMFBS fractions <i>Structurile chimice ale fracțiilor RMFBS</i>	Gram-molecular weight <i>Masa molară</i> Proportion of total RMFBS <i>Proporția din total RMFBS</i>
1		1143 29.67%
2		768 28.28%
3		607 42.08%

EXPERIMENTAL

Materials

- Indigenous cattle skin, category 12 kg, 100% decalcified pelt in section and bated according to a classic recipe in the pilot station of the Department of Chemical Technology of Leather and Leather Replacements Goods, "Gh. Asachi" Technical University, Iasi. The weight of each pelt sample was 1 kg.

- RMFBS synthesized by the research team of the same Department, according to patent application A/00680/28.09.2007 with the following average characteristics and properties: 24 ÷ 27% dry substance, 4 ÷ 6% minerals, about 27% total nitrogen; it has the appearance of a clear, slightly yellowish solution, with

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

- Piele de bovină indigenă, de categorie 12 kg, adusă în fază de piele gelatină decalcificată 100% în secțiune și sămăluită, după o rețetă clasică în Stația pilot a Catedrei de Tehnologia chimică a produselor din piele și înlăucitori, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași. Greutatea fiecărei probe de piele gelatină a fost de 1 kg.

- RMFBS sintetizată în cadrul colectivului de cercetare al aceleiași catedre, conform cererii de brevet depusă la OSIM-A/00680/28.09.2007, cu următoarele caracteristici și proprietăți medii: 24 ÷ 27% substanță uscată, 4 ÷ 6% substanțe minerale, circa 27% azot total; se prezintă sub forma unei soluții clare, de nuanță slab

dynamic viscosities of about 9 cP at 20°C, pH of 10% solution 8.4, 19.32 ÷ 23.32% total soluble matter, insoluble matter 0.68 ÷ 0.72% and residual formaldehyde content of about 0.31 mg/l.

- The following analytical reagents are used: sodium chloride, 80% formic acid, resorcinol, and chemical auxiliaries specific to leather processing, Eskatan GLS (Böhme Company) and Borron SE (TFL Company).

Methods

Assessing the Tanning Power of RMFBS

To assess the tanning effect of RMFBS, two variants of formulations are applied for experimental pre-tanning of pelt samples, in the presence or absence of resorcinol as a crosslinking agent. Pre-tanning operations are conducted in VGI Dose experimental drums equipped with techniques for controlling process parameters. Framework technologies for pre-tanning are presented in Table 2, together with the characteristics acquired by leathers as a result of pre-tanning.

Table 2: Pretanning bovine pelt samples using the benzenesulfonic melamine-formaldehyde resin in the presence of resorcinol (Variant I) or in the absence of resorcinol (Variant II)

Tabelul 2: Pretăbăcirea eșantioanelor de piele gelatină bovine cu rășina melamin-formaldehidică benzensulfonată în prezența rezorcinei (Varianta I) sau în absența rezorcinei (Varianta II)

No. Nr. crt.	Operation Operația	Formulation Receptura	Process Procedură	Comments Observații
		Shrinkage temperature of pelt 60°C Temperatura de contracție a pielii gelatină 60°C		
1.	Washing – Preheating <i>Spălare – Preîncălzire</i>	100% float, 30°C 100% flotă, 30°C	- stirring for 30 minutes, in the drum; - agitare 30 minute, la butoi; - advanced exhaustion of float; - scurgere avansată a flotei;	-
2.	Pre-tanning with RMFBS <i>Pretăbăcire cu RMFBS</i>	100% float, 40°C 100% flotă, 40°C 8%, 10%, 12% and 15% RMFBS respectively (dry substance/ dermal substance); 8%, 10%, 12% respectiv 15% RMFBS (substanță uscată/ substanță dermică);	- stirring for 90 minutes; - agitare 90 minute;	- float temperature is kept at 30-35°C; - temperatura flotei se menține la 30-35°C; - control of float exhaustion; - controlul epuizării flotei; - control of float pH (6.5-6.8); - controlul pH-ului flotei (6,5-6,8);
3.	Treatment with resorcinol <i>Tratament cu rezorcină</i>	100% float, 40-45°C 100% flotă, 40-45°C 1% resorcinol (variant I) 1% rezorcină (varianta I) 0% resorcinol (variant II) 0% rezorcină (varianta II)	- stirring for 30 minutes; - agitare 30 minute;	- float temperature is raised to 45°C - temperatura flotei se ridică la 45°C - control of resorcinol penetration in the dermis; - controlul pătrunderii rezorcinei în dermă; - control of resorcinol exhaustion; - controlul epuizării rezorcinei;

gălbui, cu vâscozități dinamice de circa 9 cP la 20°C, cu pH-ul soluției 10% de 8,4, 19,32 ÷ 23,32% solubile totale, substanțe insolubile 0,68 ÷ 0,72% și conținut rezidual de formaldehidă de circa 0,31 mg/l.

- Se utilizează reactivi analitici: clorura de sodiu, acidul formic 80%, rezorcina, precum și auxiliarii chimici specifici prelucrării pieilor Eskatan GLS (firma Böhme) și Borron SE (firma TFL).

Metode

Evaluarea potențialului tanant al RMFBS

Pentru evaluarea efectului tanant al RMFBS, se aplică două variante de rețete pentru pretăbăcirea experimentală a eșantioanelor de piele gelatină, în prezență sau în absență rezorcinei ca agent de reticulare. Operațiile de pretăbăcire se conduc în butoiul experimental Dose tip VGI, dotat cu tehnici de control al parametrilor tehnologici. Tehnologiile cadre de pretăbăcire sunt prezentate în Tabelul 2, alături de caracteristicile dobândite de către piei în urma pretăbăciri.

Table 2: Continued
Tabelul 2: Continuare

No. Nr.crt.	Operation Operația	Formulation Receptura	Process Procedura	Comments Observații
		Shrinkage temperature of pelt 60°C Temperatura de contracție a pielii gelatină 60°C		
4.	Saline treatment Tratament salin	in the same float în aceeași flotă 5% NaCl	- stirring for 20 minutes - agitare 20 minute	-
5.	Fatliquoring in float Ungere în flotă	in the same float în aceeași flotă 5% Eskatan GLS (1:3)	- stirring for 30 minutes - agitare 30 minute	- control of fatliquor exhaustion; - controlul epuizării agentului de ungere;
6.	Acidification of dermis section Acidificarea secțiunii dermei	in the same float în aceeași flotă 2% dilute formic acid 1:10 2% acid formic diluat 1:10	- through slow dosage, in three instalments - prin dozare lentă, în fir subțire, în trei rate - stirring for 120 minutes - agitare 120 minute - advanced exhaustion of float; - scurgerea avansată a flotei;	- control of pH in the dermis section (pH = 3.5-4.0) - controlul pH-ului în secțiunea dermei (pH = 3,5-4,0)
7.	Final washing Spălare finală	100% float, 30°C 100% flotă, 30°C 0.1% Borron SE	- stirring for 10 minutes; - agitare 10 minute; - float exhaustion; - scurgere flotă;	-
8.	Rinsing Clătire	- 200% float, at the temperature of the industrial water network - 200% flotă, la temperatura rețelei de apă industrială	- stirring for 15 minutes; - agitare 15 minute; - leathers are taken out of the float, without its prior exhaustion; - piele se scoad din flotă, fără scurgerea anterioară a acesteia;	-
9.	Rest on the fleshing beam Odihnă pe boc	-	- leathers are piled on the fleshing beam and covered with polyethylene foil, for 36 hours, in cool rooms; - piele se stivuiesc pe boc și se mențin acoperite cu folie de polietilenă, timp de 36 ore, în incinte răcoroase;	-
10.	Splitting Şpăltuire	-	- done using the splitting machine with band knife - se execută la mașina de șpăltuit cu cuțit bandă	-
11.	Shaving Egalizare	-	- done using the shaving machine - se execută la mașina de egalizat	- shaving thickness 1.2-1.4 mm - grosimea de egalizare

Variant I: Leathers with a white-yellowish shade are obtained, tanned leather appearance, increasing the synthesized resin offer leads to increased leather firmness; the degree of penetration in the section, estimated in wet state, about 80%. Shrinkage temperature of pretanned leathers, after removing them from the float: for an offer of 8% = 75°C; for an offer of 10% = 76°C; for an offer of 12% = 78°C; for an offer of 15% = 82°C. Shrinkage temperature of leathers after rest: for an offer of 8% = 76°C; for an offer of 10% = 77°C; for an offer of 12% = 81°C, for an offer of 15% = 84°C.

Varianta I: Se obțin piei cu nuanță alb-gălbuiu, aspect de piele tăbăcătă, creșterea ofertei de răsină sintetizată conduce la accentuarea fermității pieilor; gradul de pătrundere în secțiune, estimat în stare umedă, circa 80%. Temperatura de contracție a pieilor pretăbăcite, după scoaterea din flotă: pentru ofertă 8% = 75°C; pentru ofertă 10% = 76°C; pentru ofertă 12% = 78°C; pentru ofertă 15% = 82°C. Temperatura de contracție a pieilor după odihnă: pentru ofertă de 8% = 76°C; pentru ofertă de 10% = 77°C; pentru ofertă de 12% = 81°C, pentru ofertă de 15% = 84°C.

Variant II: Leathers with a slightly yellowish shade are obtained, tanned leather appearance, increasing the RMFBS resin offer leads to increased leather firmness; shrinkage temperature of pretanned leathers, after removing them from the float: for an offer of 8% = 64°C; for an offer of 10% = 65°C; for an offer of 12% = 67°C; for an offer of 15% = 70°C. After rest, no increase of shrinkage temperature is found.

Varianta II: Se obțin piei cu nuanță ușor gălbuiuie, aspect de piele tăbăcătă, creșterea ofertei de răsină RMFBS conduce la accentuarea fermității pieilor; temperatura de contracție a pieilor pretăbăcute, după scoaterea din flotă: pentru oferta 8% = 64°C; pentru oferta 10% = 65°C; pentru oferta 12% = 67°C; pentru oferta 15% = 70°C. După odihnă nu se constată o creștere a temperaturii de contracție.

Note: at an offer less than 8% of RMFBS (dry substance/dermal substance), the tanning effect of the resin is not noted.

Observație: la o ofertă mai mică de 8% de RMFBS (substanță uscată/substanță dermică), nu se remarcă efectul tanant al rășinei.

Determining the Shrinkage Temperature of Leathers

Shrinkage temperature of the leather indicates tanning performance and is determined before and after the pre-tanning operation, according to SR EN ISO 5397:1996, using the device for shrinkage temperature determination (Digital Shrinkage Temperature Testers), IG/TG – Giuliani Company, Italy. Shrinkage temperature value is the average of five values.

Physical and Chemical Analysis of Pretanned Leather Samples

Leather samples taken in accordance with SR EN ISO 2418:2003 (Finished leathers. Chemical, physical, mechanical and finish resistance trials. Sampling location.) were prepared for characterization according to SR EN ISO 2419:2006 (Finished leathers. Physical and mechanical trials. Preparation and conditioning of samples.) and SR EN ISO 4044:2002 (Finished leathers. Preparation of samples for chemical analyses).

FTIR-ATR Spectroscopy

FTIR-ATR spectra of treated leathers were recorded using a Digilab/Excalibur FTS 2000 spectrometer, on a Zn Se crystal in the 700-4000 cm⁻¹ range, in a total number of 24 scans and a resolution of 4 cm⁻¹.

Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence emissions of leathers pre-tanned with RMFBS were recorded on a Perking Elmer LS 50 B luminescence spectrometer, at a scanning speed of 120 mm/min, every 5 nm, at an excitation length of 300 nm and an emission range of 300-600 nm. Processing the obtained spectra was performed using software from FLWinLab.

Determinarea temperaturii de contracție a pieilor

Temperatura de contracție a pieii ne indică performanța tăbăcării și se determină înainte și după operație de pretăbăcire, conform SR EN ISO 5397:1996, la aparatul de determinare a temperaturii de contracție (Digital Shrinkage Temperature Testers), IG/TG – Firma Giuliani, Italia. Valoarea temperaturii de contracție reprezintă media a cinci valori.

Analiza fizico-chimică a probelor de piele pretăbăcute

Eșantioanele de piele prelevate conform SR EN ISO 2418:2003 (Piei finite. Încercări chimice, fizice, mecanice și de rezistență a finisajului. Amplasarea eșantionării.) au fost pregătite în vederea caracterizării conform SR EN ISO 2419:2006 (Piei finite. Încercări fizice și mecanice. Pregătirea și condiționarea eșantioanelor.) și respectiv SR EN ISO 4044:2002 (Piei finite. Pregătirea probei de analizat pentru analize chimice).

Spectroscopia FTIR - ATR

Spectrele FTIR-ATR ale pieilor tratate au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Digilab/Excalibur FTS 2000, pe un cristal de Zn Se, în domeniul 700-4000 cm⁻¹, la un număr de scanări 24 și o rezoluție de 4 cm⁻¹.

Spectroscopia de fluorescență

Emisiile de fluorescență ale pieilor pretăbăcute cu RMFBS s-au înregistrat pe un spectrometru de luminiscență Perking Elmer LS 50 B, utilizând viteza de scanare 120 mm/min, din 5 nm în 5 nm, la o lungime de excitație de 300 nm și pe un domeniu de emisie 300-600 nm. Prelucrarea spectrelor obținute s-a realizat cu ajutorul unui software din familia FLWinLab.

SEM Electron Microscopy

Collagen fiber morphology of the pre-tanned leather dermis was investigated by scanning electron microscopy, SEM, using a Vega 2 Tescan microscope (Czech Republic), and the distribution of diameters was performed with Atlas Tescan image analysis software. In order to examine leather samples, these were dried under vacuum at a temperature of 20°C.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Assessing the Tanning Power of RMFBS

The two variants of pre-tanning treatment applied in variable offers of RMFBS resin, in the presence or absence of cross-linking agent, have undergone the following steps:

- preparation of pelt for pre-tanning;
- completion of the first stage, of facilitating the diffusion of the oligomer compound in the dermis microstructure;
- facilitating the diffusion of potentially tanning species using the customary chemical parameters of leather processing (pH and temperature);
- ensuring the deposit of potentially tanning oligomer species in the dermis microstructure by precipitation in acid medium;
- ensuring the retention of potentially tanning compounds into the dermis, by facilitating the interactions with dermis protein functions.

For each variant of testing the tanning capacity of RMFBS, the growth of hydrothermal stability of treated leather dermis is established by increasing the shrinkage temperature. Treated leathers are subjected to both physical-chemical and organoleptic analysis. There is increase of over 8 ÷ 10°C in the absence of resorcinol, which qualifies the synthetic product as a pre-tanning agent, given that the latter is required to ensure a minimum of 5°C increase in shrinkage temperature. With the increase of RMFBS resin offer, there is an increase of shrinkage temperature, but the hydrothermal stability growth is significant in the presence of resorcinol, ensuring increases of over 25°C (Figure 1).

Microscopia electronică SEM

Morfologia fibrelor collagenice ale dermei pieilor pretăbăcite a fost investigată prin microscopie electronică cu baleaj, SEM, utilizând un microscop Vega 2 Tescan (Cehia), iar distribuția diametrelor a fost realizată cu softul pentru analiza imaginilor Atlas Tescan. În vederea examinării, probele de piele au fost uscate sub vid, la temperatura de 20°C.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Evaluarea potențialului tanant al RMFBS

Cele două variante de tratament de pretăbăcire aplicate în condițiile unei oferte variabile de rășină RMFBS, în prezența ori în absența agentului reticulant, au avut în vedere următoarele etape:

- pregătirea pielii gelatină în vederea pretăbăciri;
- parcurgerea unei prime etape, de favorizare a difuziei compusului oligomer în microstructura dermei;
- favorizarea difuziei speciilor potențial tanante recurgând la parametrii chimici uzuali la prelucrarea pieilor (pH-ul și temperatura);
- asigurarea depunerii speciilor potențial tanante oligomere în microstructura dermei, prin precipitare în mediu acid;
- asigurarea reținerii compușilor potențial tananți în dermă, prin favorizarea interacțiilor cu funcțiunile proteinelor dermei.

Pentru fiecare variantă de testare a capacitatei tanante a RMFBS se stabilește sporul de stabilitate hidrotermică a dermei pielii tratate, prin precizarea creșterii temperaturii de contracție. Pieile tratate se analizează atât fizico-chimic cât și organoleptic. Se constată creșteri de peste 8 ÷ 10°C, în absența rezorcinei, fapt care califică produsul de sinteză drept agent de pretăbăcire, dat fiind faptul că acestuia din urmă î se impune să asigure un spor minim de 5°C a temperaturii de contracție. Odată cu creșterea ofertei de rășină RMFBS, se observă o creștere a temperaturii de contracție, dar sporul de stabilitate hidrotermică este semnificativ în prezența rezorcinei, asigurând creșteri de peste 25°C (Figura 1).

RMFBS has the ability to increase the shrinkage temperature of the treated leathers and provides enough firmness to the substrate, which allows the execution of splitting and shaving operations without risk, thus avoiding the generation of chrome shavings and a better exploitation of solid waste.

RMFBS are proprietatea de a crește temperatura de contracție a pieilor tratate și conferă suficientă fermitate substratului, ceea ce permite execuția operațiilor de șpăltuire și egalizare fără niciun risc, evitând astfel generarea de făltuitură cromată și o mai bună valorificare a deșeurilor solide.

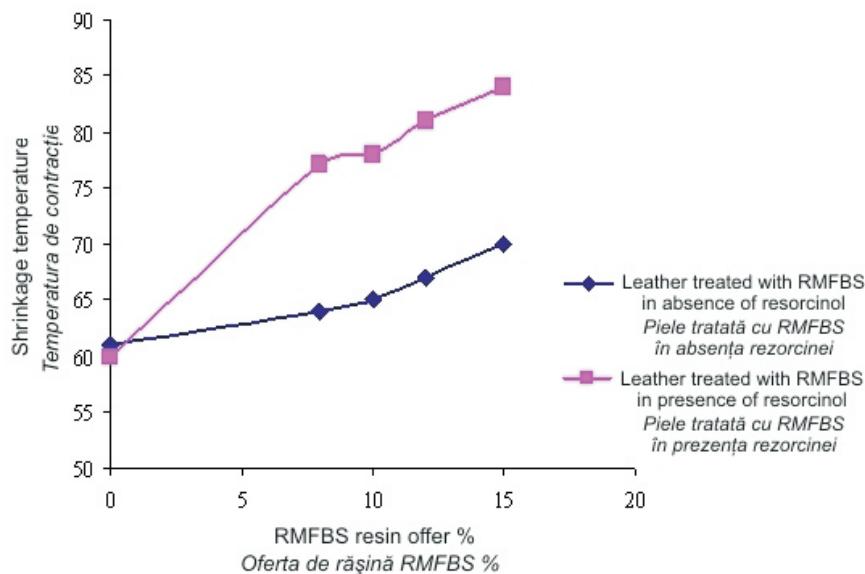


Figure 1. Variation of shrinkage temperature of treated leather samples, depending on the RMFBS resin offer, in the presence or absence of resorcinol

Figura 1. Variația temperaturii de contracție a pieilor tratate în funcție de oferta de răsină RMFBS, în prezența ori în absența rezorcinei

The numerical values of characteristics and physical-chemical properties of leather samples processed according to the framework technology are presented in Table 3.

Valorile numerice ale caracteristicilor și proprietăților fizico-chimice ale probelor de piele prelucrate conform tehnologiei cadru sunt prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Values of characteristics and physical-chemical properties of leather samples pretanned using RMFBS in the presence of resorcinol

Tabelul 3: Valorile caracteristicilor și proprietăților fizico-chimice ale probelor de piele pretăbăcite cu RMFBS în prezența rezorcinei

No. Nr. crt.	Characteristic / Property Caracteristica / Proprietatea	UM	Pelt Pielea gelatină	Leather pre-tanned with RMFBS Piele pretăbăciată cu RMFBS				Method of determination Metoda de determinare
				Assessment / Value in relation to leather free of humidity Evaluarea / Valoarea raportată la piele liberă de umiditate	8%	10%	12%	
1.	Grain appearance <i>Aspectul feței</i>	-	-	fine <i>fin</i>	fine <i>fin</i>	slight contraction of grain <i>o ușoară contracție a feței</i>	slight contraction of grain <i>o ușoară contracție a feței</i>	organoleptic
2.	Touch <i>Tușeul</i>	-	-	fine, warm <i>fin, cald</i>	fine, warm <i>fin, cald</i>	warm <i>cald</i>	warm <i>cald</i>	organoleptic
3.	Test bench <i>Ştandul</i>	-	-	elastic	semirigid	semirigid	semirigid	organoleptic
4.	Humidity <i>Umiditatea</i>	%	77.51	58.40	58.34	58.28	58.14	STAS 8574 / 1992
5.	Mineral substance, in relation to leather free of humidity <i>Substanțe minerale, raportată la piele liberă de umiditate</i>	%	2.86	2.08	2.10	2.20	2.23	SR EN ISO 4047 : 2002
6.	Total nitrogen, in relation to leather free of humidity <i>Azot total, raportată la piele liberă de umiditate</i>	%	15.54	16.49	16.54	16.57	16.58	SR EN ISO 5397 : 1996
7.	Dermal substance, in relation to leather free of humidity <i>Substanță dermică, raportată la piele liberă de umiditate</i>	%	87.32	92.64	92.92	93.26	93.15	SR EN ISO 5397 : 1996
8.	Dry substance <i>Substanță piele uscată</i>	%	22.49	41.60	41.66	41.72	41.86	STAS 723 / 15 - 76
9.	Shrinkage temperature <i>Temperatura de contracție</i>	°C	60	76	77	81	84	SR EN ISO 5397: 1996

FTIR-ATR Spectroscopy (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer – Attenuated Total Reflectance)

FTIR-ATR spectroscopy is an analytical technique used in recent years in the field of leather processing to study structural changes of the collagen matrix during physical-chemical processing operations [20, 21]. In order to study the interaction of tanning oligomer with the complex structure of collagen matrix of bovine hide dermis, FTIR-ATR spectra are recorded on leather samples treated with RMFBS, and as control the untreated skin is analyzed (pelt).

Spectroscopia FTIR- ATR (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer – Attenuated Total Reflectance)

Spectroscopia FTIR-ATR este o tehnică analitică, utilizată în ultimii ani în domeniul prelucrării pieilor, pentru studiul modificărilor structurale ale matricei colagenice în timpul operațiilor fizico-chimice de prelucrare [20, 21]. Pentru a studia interacțiunea oligomerului tanant cu structura complexă a matricei colagenice a dermei pieilor bovine, se înregistrează spectrele FTIR-ATR ale probelor de piele tratate cu RMFBS, iar ca probă martor, se analizează pielea nefrata (pielea gelatină).

Figure 2 presents FTIR-ATR spectra for untreated skin (B) compared with leather pre-tanned with RMFBS in the presence of resorcinol (A). Spectrum B is a typical spectrum of collagen polypeptide structure, highlighting the absorption bands at 1641 cm^{-1} characteristic of deformation vibrations of the CO bond in the carbonyl group (amide I), and at 1544 cm^{-1} the characteristic vibrations of C–NH bond in the carbonyl group (amide II) are noticed. Absorption bands of COO⁻ group at 1409 cm^{-1} and those of methylene (-CH₂-) and methyl groups (-CH₃) at 1485 cm^{-1} are noticed. Absorption bands in the $1090\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ range (1066 cm^{-1}) correspond to C-N bonds of primary amino groups of dermis collagen [22].

Spectrum A of Figure 2 shows the presence of RMFBS in the section and structure of collagen matrix of bovine hide dermis. The convolute peak at 1338 cm^{-1} indicates the presence of triazine cycle, the peak at 1099 cm^{-1} corresponds to C-N bond of secondary amine groups, the chain background is present through the peak at 1199 cm^{-1} (secondary amine), and the peak at 1031 cm^{-1} proves the existence of sulphite ion. Absorption bands in the $860\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ range (854 cm^{-1}) indicates the presence of disubstituted 1,3 aromatic cycle (resorcinol).

The presence of 3319 cm^{-1} peak in the $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ range may be associated with relative humidity of leather samples, these being conditioned at room temperature, but also with the presence of a large number of free methylolic functions or involved in hydrogen bond formation with functional groups of the dermis protein, which proves the tanning potential of the RMFBS product. Those groups provide the oligomer with an increased reactivity in its association with adjuvants of tanning resins such as resorcinol.

În Figura 2 sunt redate spectrele FTIR-ATR ale pielii ne tratate (B) în comparație cu pielea pretăbăcătă cu RMFBS în prezența rezorcinei (A). Spectrul B este un spectru tipic structurii polipeptidice ale colagenului, în care se evidențiază benzile de absorbție de la 1641 cm^{-1} caracteristice vibrațiilor de deformare a legăturii CO din gruparea carbonil (amida I), iar de la 1544 cm^{-1} se observă vibrațiile caracteristice legăturii C–NH din gruparea carbonil (amida II). Se remarcă benzile de absorbție a grupării COO⁻ la 1409 cm^{-1} , precum și a grupărilor metilen (-CH₂-) și metil (-CH₃) la 1485 cm^{-1} . Benzile de absorbție din domeniul $1090\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ (1066 cm^{-1}) corespund legăturilor C-N din grupările aminice primare ale colagenului dermei [22].

Spectrul A din Figura 2 indică prezența RMFBS în secțiunea și în structura matricei colagenice a dermei pieilor bovine. Picul convolut de la 1338 cm^{-1} indică prezența ciclului triazinic, picul de la 1099 cm^{-1} corespunde legăturii C-N al grupărilor aminice secundare, fondul catenar este prezent prin picul de la 1199 cm^{-1} (amina secundară), iar picul de la 1031 cm^{-1} dovedește existența ionului sulfit. Benzile de absorbție din domeniul $860\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (854 cm^{-1}) indică prezența ciclului aromatic 1,3 disubstituit (rezorcina).

Prezența picului 3319 cm^{-1} din plaja $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ poate fi asociată cu umiditatea relativă a probelor de piele, acestea fiind condiționate la temperatura camerei, dar și cu prezența unui număr însemnat de funcții metilolice libere sau implicate în formarea legăturilor de hidrogen cu grupele funcționale ale proteinei dermei, ceea ce de fapt argumentează potențialul tanant al produsului RMFBS. Respectivile grupări asigură oligomerului o reactivitate mare în asocierea sa cu adjuvanți ai răšinilor tananți, cum este rezorcina.

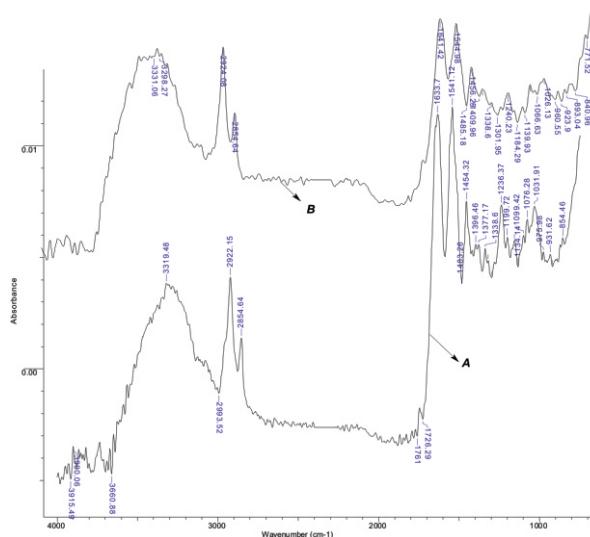


Figure 2. FTIR-ATR spectra of untreated leather (A) and leather treated with RMFBS (B)

Figura 2. Spectrele FTIR-ATR ale pielii netratate (A) și tratate cu RMFBS (B)

Fluorescence Spectroscopy

Both fluorescence spectra of untreated leather (Figure 3) and those of leather treated with RMFBS, at variable offers of RMFBS and in the presence of resorcinol were recorded (Figure 4).

In the case of leathers, fluorescence spectra are difficult to interpret, because the chemical composition of leather is very varied and complex and collagen and elastin macromolecules, which undergo a series of denaturation processes, are responsible for emission [23-25].

Spectroscopia de fluorescență

S-au trasat atât spectrele de fluorescență ale pielii netratate (Figura 3), cât și ale pieilor tratate cu RMFBS, la oferte variabile de RMFBS și în prezența rezorcinei (Figura 4).

În cazul pieilor, spectrele de fluorescență sunt greu de interpretat, deoarece compoziția chimică a pieilor este foarte variată și complexă, iar responsabile pentru emisie sunt macromoleculele colagenului, respectiv ale elastinei, care suferă pe parcursul prelucrării o serie procese de denaturare [23-25].

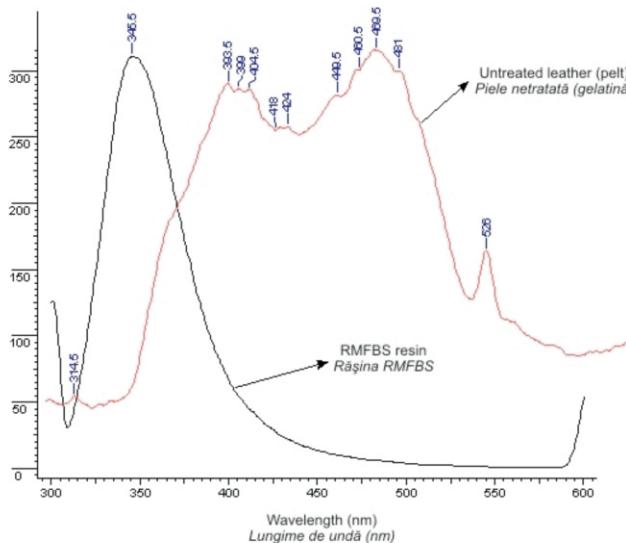


Figure 3. Fluorescence spectra recorded independently for the two partners (untreated leather and RMFBS)

Figura 3. Spectrele de fluorescență înregistrate independent pentru cei doi parteneri (pielea netratată și RMFBS)

Spectra were recorded in order to elucidate the mechanism of interaction between the two partners, RMFBS and leather, during the pre-tanning operation. Fluorescence spectra of untreated leather (Figure 3) indicate three emission wavelengths at an excitation length of 300 nm, around 400 nm, 469 nm, and 526 nm respectively. Following leather pretanning with RMFBS, the appearance of fluorescence spectra changes, a new peak occurs, at an emission wavelength of 370 nm (Figure 4) and at 485 nm with the highest intensity at an offer of 15% RMFBS in relation to dry substance.

Spectrele s-au trasat în vederea elucidării mecanismului de interacțiune dintre cei doi parteneri, dintre RMFBS și piele în timpul operației de pretăbăcire. Spectrul de fluorescentă al pielii netratate (Figura 3) indică la o lungime de excitație de 300 nm, trei lungimi de emisie, în jur de 400 nm, 469 nm respectiv 526 nm. În urma pretăbăcării pieilor cu RMFBS alura spectrelor de fluorescentă se modifică, apare un nou pic, la o lungime de undă de emisie de 370 nm (Figura 4), și la 485 nm cu intensitatea cea mai mare la o ofertă de 15% RMFBS raportată la substanță piele uscată.

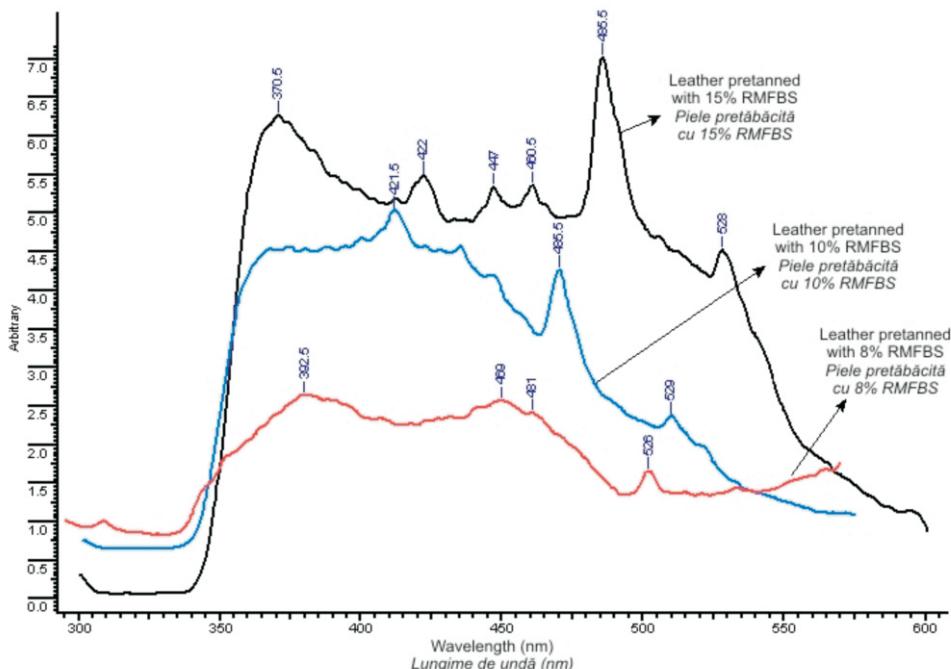


Figure 4. Fluorescence spectra recorded for leather samples pretanned with variable offer of RMFBS

Figura 4. Spectrele de fluorescentă înregistrate pentru probele de piele pretăbăcite cu ofertă variabilă de RMFBS

SEM Electron Microscopy

SEM images of the surface and the whole area of the untreated leather sample (pelt) are presented in Figures 5a and 5b. The topographical appearance of both the examined area and section indicates a compact and dense fibrillary structure, due to drying of leather samples for examination by scanning electron microscopy. The two morpho-histological layers of the bovine leather dermis, the papillary and reticular layer, are highlighted.

Microscopia electronică SEM

Imaginiile SEM de suprafață și de ansamblu ale probei de piele netratate (piele gelatină) sunt prezentate în Figurile 5a și 5b. Atât aspectul topografic al suprafeței examineate, cât și al secțiunii ne indică o structură fibrilară compactă și densă, fapt datorat uscării probelor de piele în vederea examinării prin microscopie electronică cu baleaj. Se evidențiază cele două straturi morfo-histologice ale dermei pielor bovine, stratul papilar și cel reticular.

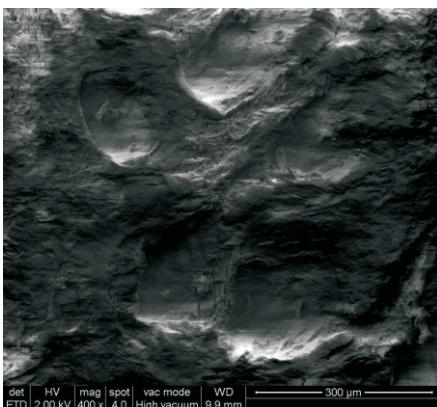


Figure 5a. Image of untreated leather surface
Figura 5a. Imaginea de suprafață a pielii neratrate

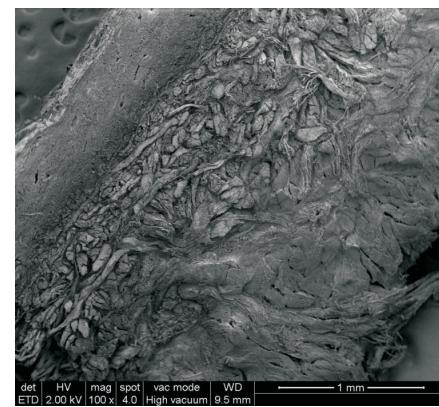


Figure 5b. Image of untreated leather section
Figura 5b. Imaginea secțiunii pielii neratrate

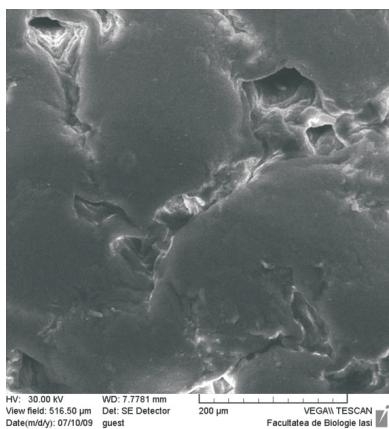


Figure 6a. Image of the surface of leather treated with 8% RMFBS

Figura 6a. Imaginea de suprafață a pielii tratate cu 8% RMFBS

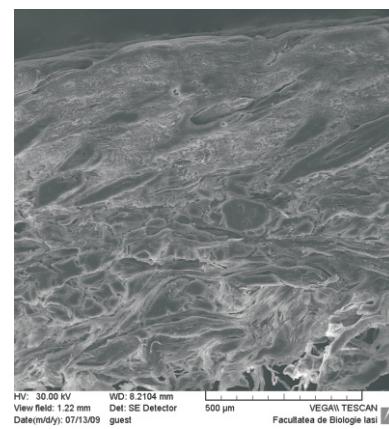


Figure 6b. Image of the section of leather treated with 8% RMFBS

Figura 6b. Imaginea secțiunii pielii tratate cu 8% RMFBS

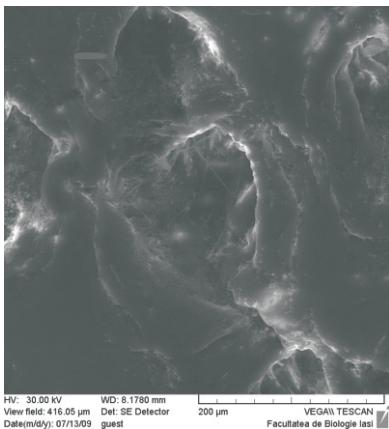


Figure 7a. Image of the surface of leather pretanned with 10% RMFBS

Figura 7a. Imaginea de suprafață a pielii pretăbăcite cu 10% RMFBS

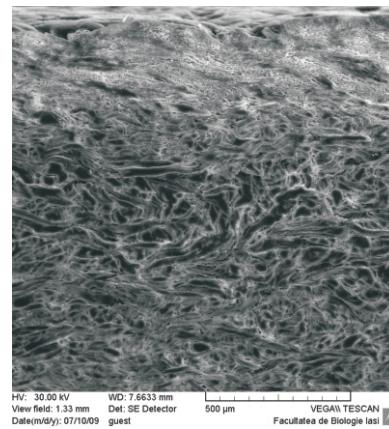


Figure 7b. Image of the section of leather pretanned with 10% RMFBS

Figura 7b. Imaginea secțiunii pielii pretăbăcite cu 10% RMFBS

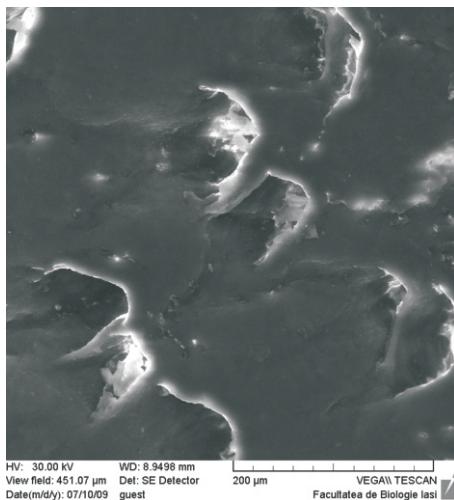


Figure 8a. Image of the surface of leather pretanned with 15% RMFBS

Figura 8a. Imaginea de suprafață a pielii pretăbăcite cu 15% RMFBS

Images of surface and section of pre-tanned leather samples in the presence of resorcinol with an offer of 8% RMFBS are shown in Figures 6a and 6b. There is a slight modification of leather grain, by outlining the pores corresponding to hair follicles. Also, there is an uneven diffusion of RMFBS in the dermis section of treated leather.

Analyzing images 7a, 7b, 8a and 8b it is noted that, with the increase of RMFBS offer, the grain undergoes significant changes; the pores of hair follicles are individualized. Regarding the capacity of the resin to combine with leather, at an offer of 10% RMFBS, there is a modification of collagen fiber weaving, the dermis becomes less compact, more relaxed. At an offer of 15% RMFBS (Figure 8b) a good diffusion is noted in leather section and structure; collagen fibers are enveloped by RMFBS, a phenomenon caused by the precipitation of resin at a pH of the aqueous environment below 4.0 and by the formation of numerous hydrogen bonds, which explains the highest increase of shrinkage temperature recorded.

CONCLUSIONS

RMFBS is a pre-tanning agent for leather, as it has the ability to increase the shrinkage temperature of treated pelts. An offer of 15% RMFBS dry substance in

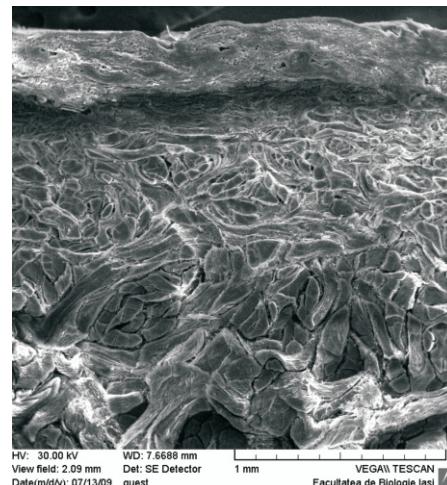


Figure 8b. Image of the section of leather pretanned with 15% RMFBS

Figura 8b. Imaginea secțiunii pielii pretăbăcite cu 15% RMFBS

Imaginiile suprafeței și al secțiunii probelor de piele pretăbăcite în prezența rezorcinei cu o ofertă de 8% RMFBS sunt redate în Figurile 6a și 6b. Se observă o ușoară modificare a grenului feței pieilor, prin conturarea porilor corespunzători foliculilor piloși. De asemenea se constată o difuzie neuniformă a RMFBS în secțiunea dermei pieilor tratate.

Analizând imaginile 7a, 7b, 8a și 8b se remarcă faptul că, odată cu creșterea ofertei de RMFBS grenul feței suferă modificări semnificative, porii foliculilor piloși se individualizează. Legat de capacitatea de combinare a rășinii cu pielea, la o ofertă de 10% RMFBS, se observă o modificare a modului de împletire al fibrelor colagenice, derma devenind mai puțin compactă, mai relaxată. La o ofertă de 15% RMFBS (Figura 8b) se remarcă o bună difuzie a RMFBS în secțiunea și structura pielii, fibrele de colagen sunt învăluite de RMFBS, fenomen cauzat de precipitarea rășinii la un pH al mediului aproape sub 4,0 și formarea numeroaselor legături de hidrogen, ceea ce explică de fapt și sporul cel mai ridicat al temperaturii de contracție înregistrate.

CONCLUZII

RMFBS este un agent de pretăbăcire a pieilor, deoarece are proprietatea de a crește temperatura de contracție a pieilor gelatină tratate. O ofertă de 15%

relation to dermal substance, in the presence of resorcinol as crosslinking agent, leads to a shrinkage temperature of 84°C and skins with higher physical, chemical and mechanical values are obtained. The mechanism of pre-tanning hides with RMFBS can be attributed to the ability of resin to spread evenly in the leather section, to envelop the collagen fibers and to fill the interfibrillar gaps, due to the linear structure of the oligomeric construction. By means of the numerous free methylolic groups, RMFBS forms multiple hydrogen bonds with the functional groups of dermis proteins, which actually proves the tanning potential of the RMFBS product.

Compared with classic tanning agents, RMFBS induces those structural and dimensional stabilization features of leather dermis that are necessary in order for leather to undergo splitting and shaving operations without any problems, thus avoiding the generation of chrome shavings and a better exploitation of solid wastes.

RMFBS substanță uscată raportată la substanță dermică, în prezența rezorcinei ca agent de reticulare, conduce la o temperatură de contractie a pieilor de 84°C și se obțin piei cu valori superioare ale indicilor fizico-chimici și mecanici. Mecanismul pretăbăcării pieilor cu RMFBS poate fi pus pe seama abilității rășinii de a difuza uniform în secțiunea pieilor, de a învălu fișrele de colagen și de a umple spațiile interfibrilare, fapt datorat structurii liniare a edificiului oligomer. RMFBS prin numeroasele grupări metilolice libere formează multiple legături de hidrogen cu grupele funcționale ale proteinelor dermei, ceea ce de fapt argumentează potențialul tanant al produsului RMFBS.

În comparație cu agenții tananți propriu-zîși, RMFBS induce acele caracteristici de stabilizare structurală și dimensională a dermei pieilor, necesare pentru ca aceasta să parcurgă fără probleme operațiile de spăltuire și egalizare, evitând astfel generarea de făltuitură cromată și o mai bună valorificare a deșeurilor solide.

REFERENCES

1. Dawson, W.O, US Patent No. 2316741, **1943**.
2. Covington, A.D., Song, M., New, High Stability, Synthetic Organic Tannage, IULTCS Congress Proceedings, London, **1997**, 565-570.
3. Windus. W., Happich. W.F., A New Tannage: TetraKis(Hydroxymethyl)Phosphonium Chloride-Resorcinol, IULTCS Congress Proceedings, Haag Scheveningen, **1963**, 32-50.
4. D'Aquino, A., D'Elia, G., Naviglio, B., Seggiani, M., Tomaselli, M., Vitolo, S., Synthetic Organic Tannage based on Melamine Resin and THPS: Development of a Semi-industrial Scale Process for High-quality Bovine Upper Leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2003**, 87, 5, 189-197.
5. Covington, A.D. Theory and Mechanism of Tanning – Present Thinking and Future Implications for Industry, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2001**, 85, 1, 24-34.
6. El-Sayed, N.H., El-Shahath Nashy, H.A., Synthesis and Application of Urea Paraformaldehyde Polymer as a Tanning Agent, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2002**, 86, 6, 240-247.
7. El-Shahat Nashy, N.H., Influence of a Synthesized Condensed Polymer as a Pre and Retanning Agent on the Properties of Buffalo Leather, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2003**, 87, 2, 189-197.
8. George, B., Pizzi, A., Simon, C., Triboulot, M.C., Leather Light Stability/Tannins Antioxidant Characteristics for Leather Made with Vegetable Tannins/MUF Resins, *J. Am. Leather Chem. As.*, **2004**, 99, 1, 1-11.
9. Venkataboopathy, K., Prabhu, R., Meenakshi, S., Sundara Rao, V.S., Preparation and Characterisation of Synthetic Tannins Based on Phenol-dimethylurea Resin, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **2001**, 85, 5, 175-177.
10. Xiaoqing, Z., Do, M.D., Plasticization and Crosslinking Effects of Acetone-formaldehyde and Tannin Resins on Wheat Protein-based Natural Polymers, *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, 10, 1180-1189.
11. Maier, S.S., Pruneanu, M., Maier, V., Deselnicu, V., Protocol for the Determination of the Tanning Ability of a Melamine-Formaldehyde Syntan, Bulletin of the Polytechnical Institute of Iasi, **2007**, tome LIII (LVII), cluster 5, vol. II, 341-349.

12. Pruneanu, M., Maier, V., Maier, S.S., Bucișcanu, I., The Obtaining and Use of a Melamine-formaldehyde Resin as Tanning Material, microCAD 2008 International Scientific Conference, Section D: Materials Science and Technology, **2008**, Miskolc, Hungary, 89-95.
13. Deselnicu, V., Arca, E., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., Alternate Process for Tanning Leather, *Revista de Pielărie Încălțăminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 4.
14. Deselnicu, V., Badea, N., Maier, S.S., Deselnicu, D.C., Change through Innovation, Part I: Changing of Leathers' Tanning System, Proceedings of The 3rd International Conference in Management of Technological Change, **2003**, 1, 191-198, Chania, Greece.
15. Maier, V., Maier, S.S., Pruneanu, M., Badea, N., Synthesis Optimization of a Benzene Sulfonate Melamine-formaldehyde Tanning Oligomer, 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems – ICAMS **2008**, Bucharest, Romania, 271-276.
16. Maier, V., Maier, S.S., Pruneanu, M., Deselnicu, V., Synthesis Control of the Polycondensation of Melamine-formaldehyde Syntans, by the EVOP Technique, 2nd International Conference on Advanced Materials and Systems – ICAMS **2008**, Bucharest, Romania, 265-270.
17. Maier, S.S., Deselnicu, V., Maier, V., Pruneanu, M., Patent application submitted to OSIM-A/00680/**28.09.2007**, Oligomer Melamine-formaldehyde Syntan, with Linear Structure, for Wet-white Pretanning of Leathers (in Romanian).
18. Maier, S.S., Pruneanu, M., Maier, V., Evolutionary Operation Preliminaries for the Synthesis of a Polycondensation Resin, Bulletin of the Polytechnical Institute of Iasi, **2009**, tome LV (LIX), 53-60.
19. Pruneanu, M., Maier, S.S., Maier, V., Optimal Synthesis Parameters in the Obtaining of an Oligomeric Resin Syntan, Bulletin of the Polytechnical Institute of Iasi, **2009**, tome LV (LIX), 61-68.
20. Bajza, Ž., Posarić, J., Sugnetić, N., Application of FT-INFRARED Spectroscopy to the Study of Structural Changes of Leather during Tannery Processing, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **1997**, 81, 6, 219-223.
21. Cuq, N.H., Palevody, C., Delmas, M., Fundamental Study of Cross-linking of Collagen with Chrome Tanning Agents in Traditional and Cr.A.B. Processes, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, **1999**, 83, 233-238.
22. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**, 10815-10837.
23. Shen, C., Mnon, R., Das, D., Bansal, N., Nahar, N., Guduru, N., Jaegle, S., Peckham, J., Reshetnyak, Y.K., The Protein Fluorescence and Structural Toolkit. Database and Programs for the Analysis of Protein Fluorescence and Structural data, *Proteins*, **2008**, 71, 4, 1744-1754.
24. Ioniță, I., Dragne, A.M., Gaidău, C., Dragomir, T., Collagen Fluorescence Measurements on Nanosilver Treated Leather, *Romanian Rep. Phys.*, **2010**, 62, 3, 634-643.
25. Giurgincă, M., Badea, N., Miu, L., Meghea, A., Spectral Technics for Identifying Tanning Agents in the Heritage Leather Items, *Rev. Roum. Chim.*, **2007**, 58, 9, 923-928.