

COMPARATIVE STUDY REGARDING LEATHER BIODEGRADABILITY

STUDIU COMPARATIV PRIVIND BIODEGRADABILITATEA PIELII

Rodica Roxana CONSTANTINESCU, Viorica DESELNICU*, Marian CRUDU, Gabriela MACOVESCU, Luminița ALBU

INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu st., Bucharest, Romania, email: vdeselnicu@gmail.com

COMPARATIVE STUDY REGARDING LEATHER BIODEGRADABILITY

ABSTRACT. This paper presents a comparative study regarding the biodegradability of three types of organic tanned leathers: vegetable tanned leather, leather tanned with oxazolidine and leather tanned with resorcinol – oxazolidine, and three types of leather tanned with inorganic tanning agents: based on Chromium (III), based on Ti-Al, based on Ti-Zr. For assessment of leather biodegradation, EN ISO 20200:2005 was used as method. Physical-chemical analyses were performed on leathers at day zero and after 90, 120 and 220 days of composting. The conclusion of the study is that all types of tanned leather studied undergo the biodegradation process, but at different rates. The leather tanned with oxazolidine and vegetable tanned leather are more biodegradable than leathers tanned with resorcinol-oxazolidine. The leather tanned with resorcinol-oxazolidine is more stable at biodegradation.

KEY WORDS: organic tanned leather, vegetable tanned leather, biodegradation

STUDIU COMPARATIV PRIVIND BIODEGRADABILITATEA PIELII

REZUMAT. Această lucrare prezintă un studiu comparativ privind biodegradabilitatea a trei tipuri de piele tăbăcătă organic: piele tăbăcătă vegetal, piele tăbăcătă cu oxazolidină și piele tăbăcătă cu rezorcină-oxazolidină, și a trei tipuri de piele tăbăcătă cu agenți tananți anorganici: pe bază de crom (III), pe bază de Ti-Al și pe bază de Ti-Zr. Pentru evaluarea biodegradabilității pielii, s-a folosit metoda EN ISO 20200:2005. S-au efectuat analize fizico-chimice ale pielii în ziua zero și după 90, 120 și 220 de zile de compostare. Concluzia studiului este că toate tipurile de piele tăbăcătă studiate sunt supuse procesului de biodegradare, dar în ritmuri diferite. Pielea tăbăcătă cu oxazolidină și cea tăbăcătă vegetal sunt mai biodegradabile față de piele tăbăcătă cu rezorcină-oxazolidină. Pielea tăbăcătă cu rezorcină-oxazolidină este mai stabilă la biodegradare.

CUVINTE CHEIE: piele tăbăcătă organic, piele tăbăcătă vegetal, biodegradare

ÉTUDE COMPARATIVE SUR LA BIODEGRADABILITÉ DU CUIR

RÉSUMÉ. Cet article présente une étude comparative concernant la biodégradabilité des trois types de cuirs tannés de manière organique: cuir au tannage végétal, cuir tanné avec oxazolidine et cuir tanné avec résorcinol-oxazolidine, et trois types de cuir tanné avec des agents tannants inorganiques: à base de chrome (III), à base de Ti-Al et à base de Ti-Zr. Pour évaluer la biodégradation du cuir, on a utilisé comme méthode la norme EN ISO 20200:2005. On a effectué des analyses physico-chimiques sur les cuirs au jour zéro et après 90, 120 et 220 jours de compostage. La conclusion de l'étude est que tous les types de cuir tanné étudiés subissent le processus de biodégradation, mais à des rythmes différents. Le cuir tanné avec oxazolidine et cuir au tannage végétal sont plus biodégradables que les cuirs tannés avec résorcinol-oxazolidine. Le cuir tanné avec résorcinol-oxazolidine est plus stable à la biodégradation.

MOTS CLÉS: cuir au tannage organique, cuir au tannage végétal, biodégradation

INTRODUCTION

The different markets require the manufacture of Free-of-Chrome (FOC) leather having comparable properties, such as feel, fullness, softness, hydrothermal stability, in respect to chrome tanned leather. Along with chrome tanning agents, other metal tannages [1-4] and the traditional vegetable tannins [5], some organic tanning agents and tannages have been developed more recently, e.g. (modified) glutaraldehyde [6], oxazolidine [7], phosphonium (THPS) [8, 9], melamine resins [10], epoxy tannins [11]. Vegetable-tanned leather and other types of FOC leather are often referred to in public as “natural leather”, and it is usually perceived as being more

INTRODUCERE

Diferite piețe impun fabricarea pielii fără crom (Free-of-Chrome, FOC) cu proprietăți precum tușeu, plinătate, moliciune, stabilitate hidrotermică similară pielii tăbăcătă în crom. Pe lângă agenții tananți pe bază de crom, procesele de tăbăcire pe bază de metale [1-4] și taninurile vegetale tradiționale [5], mai recent s-au dezvoltat agenți și procese de tăbăcire organică, de exemplu, glutaraldehidă (modificată) [6], oxazolidină [7], fosfoniu (THPS) [8, 9], rășini melaminice [10], taninuri epoxidice [11]. Pielea tăbăcătă vegetal și alte tipuri de piele FOC sunt adesea numite în public „piele naturală” și sunt, de obicei, percepute ca fiind mai „naturale” decât piele tăbăcătă în crom. Acest fapt se

* Correspondence to: Viorica DESELNICU, INCDTP – Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu st., Bucharest, Romania, email: vdeselnicu@gmail.com

"natural" than chrome-tanned leather. This is based on the misassumption that, because vegetable tanning agents are of "natural" origin, they are incapable of having any adverse ecological or toxicological effects. Vegetable tanning agents are chemical compounds, just as synthetic products are, and care needs to be taken to ensure that they do not pose any hazard to man or the environment.

On the other hand, new tanning agents based on Ti-Al [1, 9], Ti-Zr [2] have been developed in order to replace Cr(III) in tanning process.

The environmental impact of the various different tanning agents and tanning processes used in the production of leather and their effects on the environment have repeatedly given rise to controversial discussion. A careful evaluation needs to be made of the pros and cons of each method, because no single tanning process can ever give optimum results in every respect. The following applies to all tanning processes, whether they employ mineral, synthetic or vegetable tanning agents.

In the past years, few determinations of leather biodegradability have been made using compost similar to the one used for plastics and which accelerate the natural degradation process [12-14] or under natural conditions [15-18].

In this study, investigations into the microbial decomposition of leather, under a variety of simulated environmental conditions, were performed in accordance with standard EN ISO 20200:2005 - Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test. The method determines the degree of leather disintegration at laboratory scale under conditions simulating an intensive aerobic composting process. This paper presents a study regarding the biodegradability of three types of finished leathers tanned with different tanning agents: vegetable tanning, tanning based on oxazolidine [9], tanning based on resorcinol-oxazolidine [19]. Modification of some leather characteristics was monitored for 220 days and differences are discussed.

MATERIALS

Leather Samples

Finished bovine leathers tanned with different tanning agents: vegetable (quebracho) tanned leather

bazează pe presupunerea greșită că, din moment ce agenții tananți vegetali sunt de origine „naturală”, sunt incapabili să provoace efecte negative sau toxicologice asupra mediului. Agenții tananți vegetali sunt compuși chimici, la fel ca produsele sintetice, și trebuie să se asigure că acestea nu prezintă niciun pericol pentru om sau pentru mediu.

Pe de altă parte, s-au dezvoltat noi agenți de tăbăcire pe bază de Ti-Al [1, 9], Ti-Zr [2] pentru înlocuirea Cr(III) în procesul de tăbăcire.

Impactul asupra mediului al diferenților agenții tananți și al proceselor de tăbăcire utilizate la fabricarea pielii și efectele acestora asupra mediului au dat naștere în mod repetat la discuții controversate. Trebuie să se facă o evaluare atentă cu argumente pro și contra pentru fiecare metodă, deoarece niciun proces de tăbăcire utilizat ca atare nu poate da vreodată rezultate optime în toate privințele. Acest lucru este valabil pentru toate procesele de tăbăcire, fie că folosesc agenți tananți minerali, sintetici sau vegetali.

În ultimii ani, s-au efectuat câteva determinări ale biodegradabilității pielii folosind un compost similar celui utilizat pentru materiale plastice și care accelerează procesul de degradare naturală [12-14] sau în condiții naturale [15-18].

În acest studiu s-au făcut investigații privind descompunerea microbiană a pielii, într-o varietate de condiții de mediu simulate, în conformitate cu standardul EN ISO 20200:2005 - Materiale plastice - Determinarea gradului de dezintegrare a materialelor plastice în condiții simulate de compostare în cadrul unui test la nivel de laborator. Metoda determină gradul de dezintegrare a pielii la nivel de laborator, în condiții care simulează un proces intens de compostare aerobă. Această lucrare prezintă un studiu cu privire la biodegradabilitatea a trei tipuri de piele finită tăbăcitată cu diferenți agenți tananți: tăbăcire vegetală, tăbăcire pe bază de oxazolidină [9], tăbăcire pe bază de rezorcină-oxazolidină [19]. S-au monitorizat timp de 220 de zile modificările unor caracteristici ale pielii și s-au discutat diferențele.

MATERIALE

Probe de piele

Pie de bovine finite tăbăcite cu diferenți agenți tananți: piele tăbăcitată vegetal (quebracho) (P_{veg}), piele

(P_{veg}), leather tanned with tanning agent based on oxazolidine (P_{oxz}) [19], bovine leather tanned with tanning agent based on resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) [4], chrome tanned leather (P_{Cr}), Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}) [1, 2, 4], Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) [3]. The chemicals used in the operations were those normally used in the leather industry.

Four samples of each type of tanned leathers were placed in the boxes with compost and one piece of each type of leather was analyzed at day zero, after 60, 90 and 220 days for the following characteristics: nitrogen content, matter soluble in dichloromethane, pH, shrinkage temperature (T_s), total ash, volatile matter.

METHODS

Standard EN ISO 20200:2005 - Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials was used under simulated composting conditions in a laboratory-scale test for assessment of leather biodegradability.

For compost, the following parameters have been considered: temperature: 15-60°C; humidity: 50-60%; oxygen: 15-20%; C/N: 20-30/1.

Physical-chemical characteristics of leather were determined using following standards:

- SR ISO 5397:1997 - Leather - Determination of nitrogen content and "hide substance" - titrimetric method.

- SR EN-ISO 4048:2008 - Leather - Chemical tests - Determination of matter soluble in dichloromethane and free fatty acid content;

- SR EN ISO 4045:2008 - Leather - Chemical tests - determination of pH.

- SR EN ISO 3380:2003 - Leather - physical and mechanical tests - determination of shrinkage temperature up to 100 degrees C;

- SR EN ISO 4047:2002 - Leather - Determination of sulphated total ash and sulphated water-insoluble ash;

- SR EN ISO 4684:2006 - Leather - Chemical tests - determination of volatile matter.

tăbăcită cu agent tanant pe bază de oxazolidină (P_{oxz}) [19], piele de bovină tăbăcită cu agent tanant pe bază de rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) [4], piele tăbăcită în crom (P_{Cr}), piele tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}) [1, 2, 4], piele tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) [3]. Produsele chimice utilizate în cadrul operațiunilor au fost cele utilizate în mod normal în industria de piele.

Patru probe din fiecare tip de piele tăbăcită au fost plasate în cutii cu compost și câte o singură bucată din fiecare tip de piele a fost analizată în ziua zero, după 60, 90 și 220 zile pentru a determina următoarele caracteristici: conținut de azot, materii solubile în diclorometan, pH, temperatura de contracție (T_s), cenușă totală, materii volatile.

METHODS

Pentru evaluarea biodegradabilității pielii s-a utilizat standardul EN ISO 20200:2005 - Materiale plastice - Determinarea gradului de dezintegrare a materialelor plastice în condiții simulate de compostare într-un test la nivel de laborator.

Pentru compost, s-au luat în considerare următorii parametri: temperatură: 15-60°C; umiditate: 50-60%; oxigen: 15-20%; C/N: 20-30/1.

Caracteristicile fizico-chimice ale pielii au fost determinate folosind următoarele standarde:

- SR ISO 5397:1997 - Piei finite - Determinarea azotului total și a substanței dermice - metoda titrimetrică.

- SR EN ISO 4048:2008 - Piele - Încercări chimice - Determinarea substanțelor extractibile în diclorometan și conținutul de acizi grași liberi;

- SR EN ISO 4045:2008 - Piele - Încercări chimice - Determinare pH.

- SR EN ISO 3380:2003 - Piei finite - Încercări fizice și mecanice - Determinarea temperaturii de contracție până la 100 grade C;

- SR EN ISO 4047:2002 - Piei finite - Determinarea cenușii totale sulfatare și a cenușii sulfatare insolubile în apă;

- SR EN ISO 4684:2006 - Piele - Analize chimice - Determinarea materiilor volatile.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Composition of animal skin consists in: water ca. 65%, proteins ca. 30%, mineral matter ca. 0.5%, fatty substances 2-6% (cattle, calf). Proteins are formed by globular proteins ca. 3.5% and fibrous proteins from which collagen represents ca. 98%. During leather manufacture the collagen interacts with organic and inorganic substances which combine chemically with collagen or are physically deposited within the interfibrillar spaces. The main components of the tanned leather are: "hide substance", fatty matter, humidity, water-soluble organic substances, water-insoluble organic substances. Those components which are likely to be degraded have been analyzed in this study. Physical-chemical analyses such as nitrogen content, matter soluble in dichloromethane, pH, shrinkage temperature (T_s), total ash and volatile matter were performed on leather samples in the initial state (day zero), after 90, 120 and 220 days of composting process.

A comparative evaluation of physical-chemical characteristics of all types of leathers over time was performed. The Figures 1-6 present the evolution of these components over time.

Physical and Chemical Properties of Leather Samples – Day Zero

Leather samples were analyzed initially for physical and chemical characteristics which are presented in Table 1.

Table 1: Physical and chemical properties of leather samples used in experiments
Tabelul 1: Proprietăți fizico-chimice ale probelor de piele utilizate în cadrul experimentelor

Sample <i>Proba</i>	Total nitrogen (%) <i>Azot total (%)</i>	Matter soluble in dichloromethane (%) <i>Materie solubilă în diclormetan (%)</i>	Ash content (%) <i>Conținut cenușă (%)</i>	Shrinkage temperature, T_s (°C) <i>Temperatura de contracție, T_s (°C)</i>	pH	Volatile matter (%) <i>Materii volatile (%)</i>
P _{oxz}	13.12	17.14	9.63	81	4.88	11.74
P _{rez-oxz}	14.83	6.83	0.89	75	4.03	14.45
P _{veg}	15.18	13.62	3.91	78	4.63	11.72
P _{Ti-Al}	15.97	12.69	4.02	77	5.64	14.07
P _{Ti-Zr}	10.86	10.86	4.52	82	4.63	10.65
P _{Cr}	14.02	6.11	7.48	>100	3.39	13.71

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Compoziția pielii de origine animală constă în: cca. 65% apă, proteine cca. 30%, materie minerală cca. 0,5%, substanțe grase 2-6% (bovine, vițel). Proteinele sunt formate din proteine globulare cca. 3,5% și proteine fibroase, din care colagenul reprezintă cca. 98%. Pe parcursul fabricării pielii, colagenul interacționează cu substanțe organice și anorganice care se combină chimic cu colagenul sau sunt depozitate fizic în spațiile dintre fibre. Principalele componente ale pielii tăbăcite sunt: substanța dermică, materiile grase, umiditatea, substanțele organice solubile în apă, substanțele organice insolubile în apă. În acest studiu au fost analizate acele componente care sunt susceptibile de a fi degradate. Probele de piele au fost supuse unor analize fizico-chimice, cum ar fi conținutul de azot, materiile solubile în diclormetan, pH-ul, temperatura de contracție (T_s), cenușă totală și materiile volatile, în starea inițială (ziua zero), după 90, 120 și 220 de zile de compostare.

S-a realizat o evaluare comparativă în timp a caracteristicilor fizico-chimice ale tuturor tipurilor de piele. Figurile 1-6 prezintă evoluția acestor componente în timp.

Proprietăți fizico-chimice ale probelor de piele – ziua zero

Probele de piele au fost analizate inițial pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice, prezentate în Tabelul 1.

Physical and Chemical Properties of Leather Samples after 90 and 220 Days of Composting

Kjeldahl Nitrogen Content

Due to biodegradation process, nitrogen content of leather (Figure 1 a and b) decreased slowly for the first 90 days of composting; after 220 days, an important reduction was observed.

a) for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), after 90 days 10.40% of nitrogen was solubilized and 71.72% after 220 days, respectively.

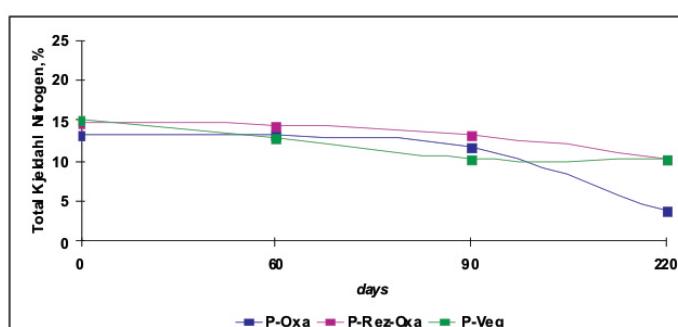
b) for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) 10.18% of nitrogen was solubilized after 90 days and 30.10% after 220 days, respectively;

c) for vegetable tanned leather (P_{veg}) 32.08% of nitrogen was solubilized after 90 days and 32.28% after 220 days, respectively.

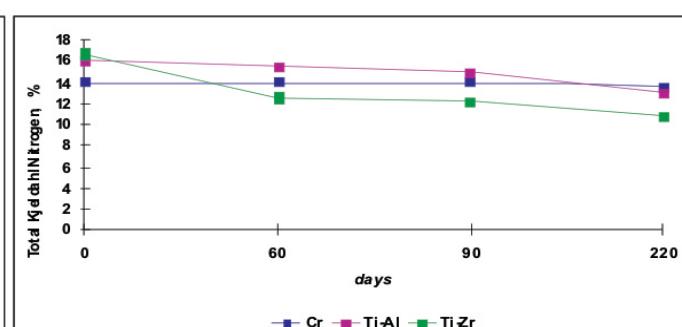
Leather tanned with oxazolidine presented significant amounts of nitrogen solubilized after 220 days (71.72%). Nitrogen content of leather (Figure 1a) decreases slowly for the first 90 days of composting; after that, after 220 days, an important reduction is observed due to the biodegradation process.

c) after 90 days nitrogen content decreases by 18.22% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 26.56% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 0.3% for chrome tanned leather (P_{Cr}) (Figure 1b);

d) after 220 days nitrogen content decreases by 5.82% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 35.05% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 3.07% for chrome tanned leather (P_{Cr}) (Figure 1b).



a)



b)

Figure 1. Modification of Kjeldahl nitrogen: a) organic tannages; b) mineral tannages

Figura 1. Modificarea azotului Kjeldahl: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

Proprietăți fizico-chimice ale probelor de piele după 90 și 220 zile de compostare

Conținutul de azot Kjeldahl

În urma procesului de biodegradare, conținutul de azot din piele (Figura 1 a și b) a scăzut lent în primele 90 de zile de compostare; după 220 de zile, a fost observată o reducere semnificativă.

a) la pielea tăbăcătă cu oxazolidină (P_{oxz}), după 90 de zile 10,40% din azot a fost solubilizat și respectiv, 71,72% după 220 de zile.

b) la pielea tăbăcătă cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$), 10,18% din azot a fost solubilizat după 90 de zile și respectiv, 30,10% după 220 de zile;

c) la pielea tăbăcătă vegetal (P_{veg}), 32,08% din azot a fost solubilizat după 90 de zile și respectiv, 32,28% după 220 de zile.

Pielea tăbăcătă cu oxazolidină a prezentat cantități semnificative de azot solubilizat după 220 de zile (71,72%). Conținutul de azot din piele (Figura 1a) scade încet în primele 90 de zile de compostare; apoi, după 220 de zile, se observă o reducere importantă ca urmare a procesului de biodegradare.

a) după 90 de zile, conținutul de azot scade cu 18,22% pentru pielea tăbăcătă cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 26,56% pentru pielea tăbăcătă cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 0,3% pentru pielea tăbăcătă în crom (P_{Cr}) (Figura 1b);

b) după 220 de zile, conținutul de azot scade cu 5,82% pentru pielea tăbăcătă cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 35,05% pentru pielea tăbăcătă cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 3,07% pentru pielea tăbăcătă în crom (P_{Cr}) (Figura 1b).

Matter Soluble in Dichloromethane

The content of matter soluble in dichloromethane decreased by 60-90% for all types of leather after 90 days of composting, due to breaking of chemical bonds of fatliquors to collagen and biodegradation of fat liquors (Figure 2 a and b):

a) after 90 days matter soluble in dichloromethane decreased by 64.47.2% for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), by 62.4% for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) and by 64.40% for vegetable tanned leather (P_{veg});

b) after 220 days matter soluble in dichloromethane decreased by 67.90.2% for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), by 63.54% for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) and by 83.77% for vegetable tanned leather (P_{veg}).

c) after 90 days matter soluble in dichloromethane decreased by 59.2% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 68.87% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 94.60% for chrome tanned leather (P_{Cr});

d) after 220 days matter soluble in dichloromethane decreased by 80.69% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 99.95% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 99.51% for chrome tanned leather (P_{Cr}).

The content of matter soluble in dichloromethane decreased by 60-90% for organic tanned leather after 60 days of composting, due to biodegradation process and breaking of chemical bonds of fatliquors to collagen (Figure 2a).

Regarding matter soluble in dichloromethane, after 90 days of incubation, all leathers with mineral tannages had similar evolution and rate of degradation; after 220 days, the matter soluble in dichloromethane for vegetable leather decreased much more than the others (Figure 2b).

Materii solubile în diclormetan

Conținutul de materii solubile în diclormetan a scăzut cu 60-90% pentru toate tipurile de piele, după 90 de zile de compostare, datorită ruperii legăturilor chimice ale agentilor de ungere cu colagenul și biodegradării agentilor de ungere (Figura 2 a și b):

a) după 90 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 64.47.2% pentru pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), cu 62,4% pentru pielea tăbăcită cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) și cu 64,40% pentru pielea tăbăcită vegetal (P_{veg});

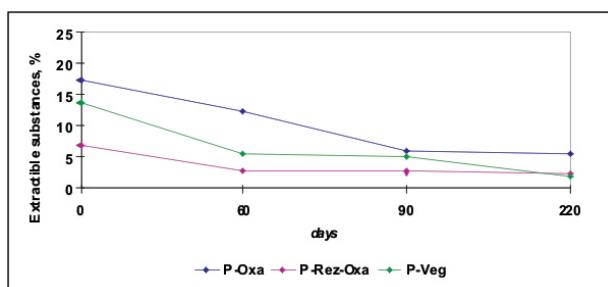
b) după 220 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 67.90.2% pentru pielea tăbăcită cu oxazolidină (P_{oxz}), cu 63,54% pentru pielea tăbăcită cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) și cu 83,77% pentru pielea tăbăcită vegetal (P_{veg});

c) după 90 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 59,2% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 68,87% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 94,60% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr});

d) după 220 de zile, materiile solubile în diclormetan au scăzut cu 80,69% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 99,95% pentru pielea tăbăcită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 99,51% pentru pielea tăbăcită în crom (P_{Cr}).

Conținutul de materii solubile în diclormetan a scăzut cu 60-90% pentru pielea tăbăcită organic după 60 de zile de compostare, ca urmare a procesului de biodegradare și de rupere a legăturilor chimice dintre agenții de ungere și colagen (Figura 2a).

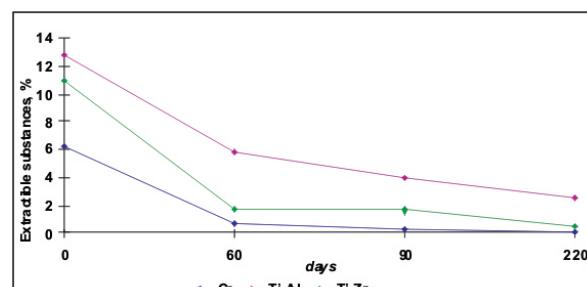
În ceea ce privește materiile solubile în diclormetan după 90 de zile de incubare, toate pielele tăbăcrite mineral au avut o evoluție și viteză de degradare similară; după 220 de zile, conținutul de materii solubile în diclormetan pentru pielea tăbăcită vegetal a scăzut mult mai mult decât în cazul celorlalte piei (Figura 2b).



a)

Figure 2. Modification of matter soluble in dichloromethane: a) organic tannages;

Figura 2. Modificarea materiilor solubile în diclormetan: a) tăbăciri organice;



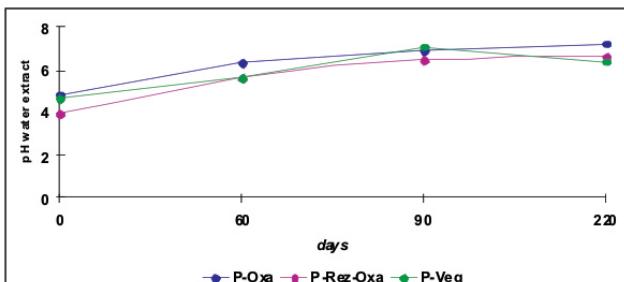
b)

pH

pH determined in water extract increased over time for all type of leathers during biodegradation process (Figure 3 a and b):

- for vegetable tanned leather (P_{veg}) pH increased from 4.62 to 6.44; for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}) increased from 4.88 to 7.27 and for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) increased from 4.03 to 6.64 (Figure 3a).

- for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}) pH increased from 5.64 to 7.40; for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) pH increased from 4.63 to 6.68; for chrome tanned leather (P_{Cr}) pH increased from 3.39 to 6.89.



a)

Figure 3. Modification of pH: a) organic tannages;

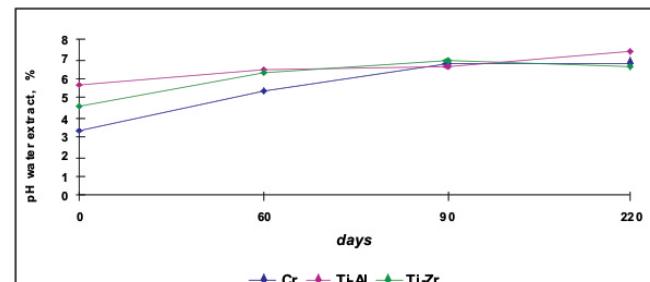
Figura 3. Modificarea pH-ului: a) tăbăciri organice;

pH

pH-ul determinat în extractul apos a crescut în timp, la toate tipurile de piele, în timpul procesului de biodegradare (Figura 3 a și b):

- la pielea tăbăcăită vegetal (P_{veg}) pH-ul a crescut de la 4,62 la 6,44; la pielea tăbăcăită cu oxazolidină (P_{oxz}), a crescut de la 4,88 la 7,27 și la pielea tăbăcăită cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$), a crescut de la 4,03 la 6,64 (Figura 3a).

- la pielea tăbăcăită cu Ti-Al (P_{Ti-Al}) pH-ul a crescut de la 5,64 la 7,40; la pielea tăbăcăită cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}), pH-ul a crescut de la 4,63 la 6,68; pentru pielea tăbăcăită în crom (P_{Cr}), pH-ul a crescut de la 3,39 la 6,89.



b)

Shrinkage Temperature

Shrinkage temperature (T_s) of tanned leather is an indicator of the stability of collagen. It was measured to determine the degree of deterioration in collagen. The shrinkage temperature decreased for all types of

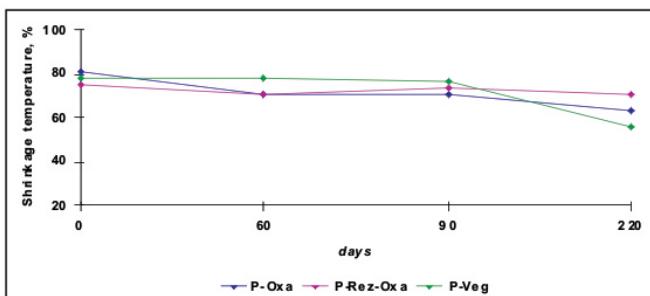
Temperatura de contracție

Temperatura de contracție (T_s) a pielii tăbăcăite este un indicator al stabilității colagenului. Aceasta a fost măsurată pentru a determina gradul de deteriorare a colagenului. Temperatura de contracție a scăzut la

leathers after 90 days (Figure 4 a and b):

- a) for vegetable tanned leather (P_{veg}) T_s decreased by 2°C after 90 days and by 23°C after 220 days;
- b) for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}) T_s decreased by 11°C after 90 days and by 18°C after 220 days;
- c) for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$) T_s decreased by 2°C after 90 days and by 4°C after 220 days;
- d) for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}) T_s decreased by 2°C after 90 days and by 14°C after 220 days;
- e) for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) T_s decreased by 11°C after 90 days and by 14°C after 220 days;
- f) for chrome tanned leather (P_{Cr}) T_s decreased by 6°C after 90 days and by 12°C after 220 days;

There is a relation between the pH value and shrinkage temperature. It can be said that loss of stability of the collagen molecule can occur as a result of hydrolytic degradation which occurs when tanned leather is held under warm moist conditions at acidic pH level. This type of chemical degradation leads to a progressive loss of strength and a fall in shrinkage temperature (Figure 3 a and b).



a)

Figure 4. Modification of shrinkage temperature (T_s): a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 4. Modificarea temperaturii de contracție (T_s): a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

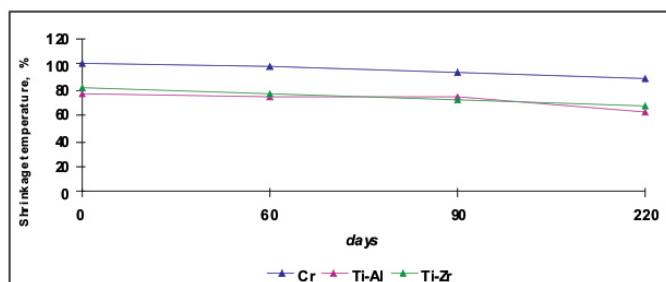
Total Ash

Total ash consists of inorganic salts from leather and resulting from mineralization due to biodegradation process both of collagen and other components. Total ash content (Figure 5 a and b) increased over time for all types of leathers due to the mineralization processes produced during

toate tipurile de piele după 90 de zile (Figura 4 a și b):

- a) la pielea tăbăcătă vegetal (P_{veg}) T_s a scăzut cu 2°C după 90 de zile și cu 23°C după 220 de zile;
- b) la pielea tăbăcătă cu oxazolidină (P_{oxz}) T_s a scăzut cu 11°C după 90 de zile și cu 18°C după 220 de zile;
- c) la pielea tăbăcătă cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$) T_s a scăzut cu 2°C după 90 de zile și cu 4°C după 220 de zile.
- d) la pielea tăbăcătă cu Ti-Al (P_{Ti-Al}) T_s a scăzut cu 2°C după 90 de zile și cu 14°C după 220 de zile;
- e) la pielea tăbăcătă cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) T_s a scăzut cu 11°C după 90 de zile și cu 14°C după 220 de zile;
- f) la pielea tăbăcătă în crom (P_{Cr}) T_s a scăzut cu 6°C după 90 de zile și cu 12°C după 220 de zile.

Există o relație între valoarea pH-ului și temperatura de contracție. Se poate spune că pierderea stabilității moleculei de colagen poate să apară ca rezultat al degradării hidrolitice care apare atunci când pielea tăbăcătă este păstrată în condiții de umiditate și căldură la un pH acid. Acest tip de degradare chimică duce la o pierdere progresivă a rezistenței și o scădere a temperaturii de contracție (Figura 3 a și b).



b)

Cenușa totală

Cenușa totală constă din săruri anorganice din piele și rezultă din mineralizarea datorată procesului de biodegradare atât a colagenului, cât și a altor componente. Conținutul total de cenușă (Figura 5 a și b) a crescut în timp, pentru toate tipurile de piele, din cauza proceselor de mineralizare produse în timpul

composting:

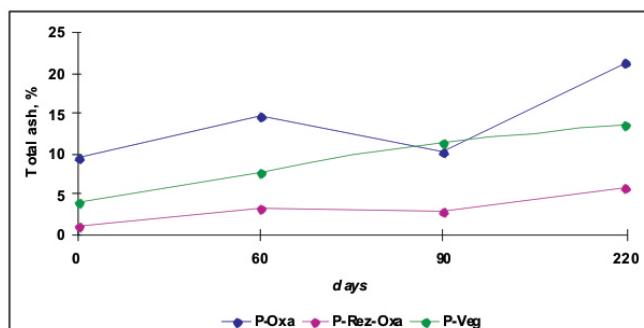
a) total ash increased from 9.63% to 10.38 after 90 days and to 21.51% after 220 days for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz});

b) total ash increased from 0.89% to 2.92% after 90 days and to 5.89% after 220 days for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$);

c) total ash increased from 3.91% to 11.53% after 90 days and to 13.80% after 220 days for vegetable tanned leather (P_{veg}).

d) after 90 days total ash increases by 59.2% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 64.93% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 26.47% for chrome tanned leather (P_{cr});

e) after 220 days total ash increases by 162.69% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 82.59% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 53.48% for chrome tanned leather (P_{cr}).



a)

Figure 5. Modification of total ash: a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 5. Modificarea conținutului de cenușă totală: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

Volatile Matter

Volatile matter consists mainly in humidity, but also other volatile matter that appears as a result of breaking bonds between dyes, tanning agents and fatliquors and collagen. Till 90 days the evolution of volatile matter is comparable for all types of leather; after 220 days degradation processes intensified and volatile matters content increased by 82.10% for leathers tanned with oxazolidine (P_{oxz}), by 1.11% for leathers tanned with resorcinol and oxazolidine ($P_{rez-oxz}$), by 56.70% for vegetable tanned leather (P_{veg}), by

compostării:

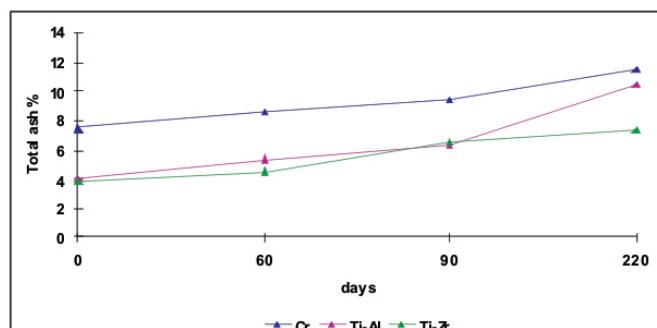
a) cenușă totală a crescut de la 9,63% la 10,38% după 90 de zile și la 21,51% după 220 de zile la pielea tăbăcitată cu oxazolidină (P_{oxz});

b) cenușă totală a crescut de la 0,89% la 2,92% după 90 de zile și la 5,89% după 220 de zile la pielea tăbăcitată cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$);

c) cenușă totală a crescut de la 3,91% la 11,53% după 90 de zile și la 13,80% după 220 de zile la pielea tăbăcitată vegetal (P_{veg}).

d) după 90 de zile, cenușă totală a crescut cu 59,2% la pielea tăbăcitată cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 64,93% la pielea tăbăcitată cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 26,47% la pielea tăbăcitată în crom (P_{cr});

e) după 220 de zile, cenușă totală a crescut cu 162,69% la pielea tăbăcitată cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 82,59% la pielea tăbăcitată cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 53,48% la pielea tăbăcitată în crom (P_{cr}).

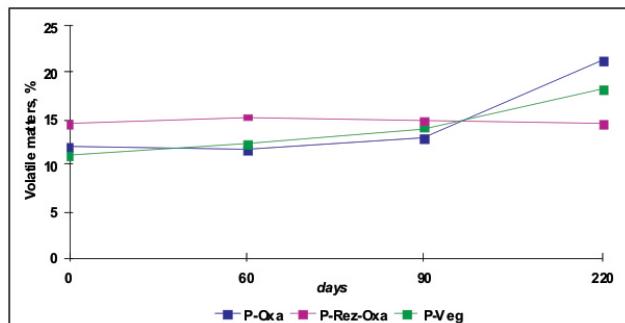


b)

Materii volatile

Materiile volatile constau, în principal, în umiditate, dar și alte substanțe volatile care apar ca rezultat al ruperii legăturilor dintre coloranți, agenți tananți și agenți de ungere cu colagenul. Până la 90 de zile evoluția materiilor volatile este comparabilă pentru toate tipurile de piele; după 220 de zile, procesele de degradare s-au intensificat și conținutul de materii volatile a crescut cu 82,10% la pielea tăbăcitată cu oxazolidină (P_{oxz}), cu 1,11% la pielea tăbăcitată cu rezorcină și oxazolidină ($P_{rez-oxz}$), cu 56,70% la pielea tăbăcitată vegetal (P_{veg}), cu 273,7% pentru

273.7% for Ti-Al tanned leather (P_{Ti-Al}), by 122.63% for Ti-Zr tanned leather (P_{Ti-Zr}) and by 7.96% for chrome tanned leather (P_{Cr}) (Figure 6 a and b).



a)

Figure 6. Modification of volatile matters: a) organic tannages; b) mineral tannages
Figura 6. Modificarea conținutului de materii volatile: a) tăbăciri organice; b) tăbăciri minerale

CONCLUSIONS

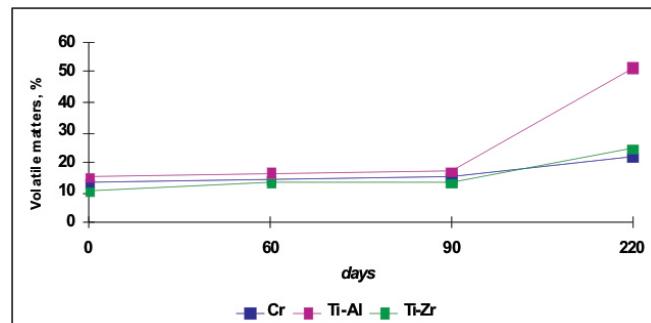
The paper presents a comparative study regarding biodegradation of various leathers, such as vegetable (quebracho) tanned leather, leather tanned with oxazolidine, leather tanned with resorcinol and oxazolidine, leather tanned with chrome, Ti-Al, Ti-Zr, in composting environment, in accordance with Standard EN ISO 20200:2005. Composting caused physical degradation on leathers, chemical degradation with dehydration, a partial scission of protein chain of the collagen, detanning and loss in oils due to volatilization and/or decomposition.

For the first 90 days the evolution of biodegradation process is similar for all types of leather; after 220 days, biodegradation process intensified, but at different rates. The leather tanned with oxazolidine and vegetable tanned leather are more biodegradable than leathers tanned with resorcinol and oxazolidine; in the group of mineral tannages, leather tanned with Ti-Al showed a higher rate of biodegradation than leather tanned with Ti-Zr and chrome tanned leather.

Acknowledgements

This work was financially supported by MECS-

pielea tăbăcitată cu Ti-Al (P_{Ti-Al}), cu 122,63% pentru pielea tăbăcitată cu Ti-Zr (P_{Ti-Zr}) și cu 7,96% pentru pielea tăbăcitată în crom (P_{Cr}) (Figura 6 a și b).



b)

CONCLUZII

Lucrarea prezintă un studiu comparativ privind biodegradarea diverselor tipuri de piei, cum ar fi pielea tăbăcitată vegetal (quebracho), pielea tăbăcitată cu oxazolidină, pielea tăbăcitată cu rezorcină și oxazolidină, pielea tăbăcitată cu crom, Ti-Al, Ti-Zr, în mediu de compostare, în conformitate cu standardul EN ISO 20200:2005. Compostarea a provocat degradarea fizică a pielii, degradarea chimică cu deshidratare, o scindare parțială a lanțului de proteine al colagenului, detăbăcirea și pierderea de uleiuri din cauza volatilizării și/sau descompunerii.

În primele 90 de zile evoluția procesului de biodegradare este similară pentru toate tipurile de piele; după 220 de zile, procesul de biodegradare s-a intensificat, dar în ritmuri diferite. Pielea tăbăcitată cu oxazolidină și pielea tăbăcitată vegetal sunt mai biodegradabile decât piele tăbăcite cu rezorcină și oxazolidină; în grupul proceselor de tăbăcire minerală, pielea tăbăcitată cu Ti-Al a prezentat o rată mai mare de biodegradare decât pielea tăbăcitată cu Ti-Zr și cea tăbăcitată în crom.

Mulțumiri

Această lucrare a fost sprijinită finanțar de

UEFISCDI, in the frame of Romanian PN II-Partnership - Joint Applied Research Projects Program, under the project "Minimization and integrated monitoring of pollutants in the leather industry toward sustainable production", Contract No. 56/2012.

către MECS-UEFISCDI, în cadrul Programului de Proiecte colaborative de cercetare aplicativă PN II - Parteneriate, în cadrul proiectului „Minimizarea și monitorizarea integrată a poluanților din industria de piele pentru o producție sustenabilă”, Contract nr. 56/2012.

REFERENCES

1. Crudu, M., Deselnicu, V., Ioannidis, I., Crudu, A., "New wet white tanning Agents and Technology", Proceedings of ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 27-34.
2. Deselnicu, V. et al., "Innovative Materials and Technologies for Sustainable Production in Leather and Footwear Sector", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 3, 147-158.
3. Crudu, M., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Zengin, A.C.A., New tanning agents based on titanium and zirconium, Proceedings of ICAMS 2010, 16-18 September **2010**, Bucharest, RO, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 27-32.
4. Adiguzel Zengin, A.C., Crudu, M., Maier, S.S., Deselnicu, V., Albu, L., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Mutlu, M.M., Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers, *Ekoloji*, **2012**, 21, 82, 17-25.
5. Bickley, J.C., Vegetable tannins and tanning, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1992**, 76, 1, 1-3.
6. Das Gupta, S., Glutaraldehyde tannages, *J. Ind. leather Technol. Assn.*, **1979**, 27, 3.
7. Das Gupta, S., Oxazolidine as a tanning agent, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **1997**, 61, 2, 97-105.
8. Das Gupta, S., Tanning with tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate (THPS), 49th Annual Conference for Tanners and Leather Technologists, **1998**, New Zealand Leather & Shoe Research Association, 49, 129.
9. Pruneanu, M., Maier, S.S., Maier, V., Deselnicu, V., Mutlu, M.M., Gulumser, G., Bitlisli, B.O., Basaran, B., Zengin, A.C.A., Oligomeric melamine-formaldehyde resin as pre-tanning agent, Proceedings of ICAMS 2010, 16-18 September **2010**, Bucharest, RO, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 113-118.
10. Aquino, A.D., Elia, G.D., Naviglio, B. et al., Synthetic organic tannage based on melamine resin and THPS: development of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2003**, 87, 189-197.
11. Heath, J.R., Di, Y., Clara, S., Hudson, A., Manock, H., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2005**, 89, 5, 186-193.
12. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., Progress and Recent Trends in Biotechnological Methods for Leather Processing, *Trends in Biotechnology*, **2004**, 22, 181-8.
13. Pantazi, M., Stefan, D.S., Constantinescu, R., Anghel, R., Meghea, A., Vasilescu, A.M., A comparative study of the enzymatic biodegradation of synthetic and tanned leather wastes with chromium and natural tannin, *Revista de Chimie*, **2014**, 65, 2, 233-236.
14. Constantinescu, R.R., Deselnicu, V., Crudu, M., Macovescu, G., Evaluation of leather biodegradability, Proceedings of The 5th ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 409-414.
15. Chirila, C., Crudu, M., Deselnicu, V., Comparative study regarding resistance of wet-white and wet-blue leather to the growth of fungi, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 2, 107-120.
16. Chirila, C., Crudu, M., Deselnicu, V., Study regarding the resistance to the growth of fungi of wet-white leather tanned with Titanium – Aluminum, Proceedings of The 5th ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, RO, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 31-36.

17. Bacardit, A., Jorba, M., Font, J., Shendrik, A., Olle, L., Biodegradation of Leather Tanned with Inorganic Salts, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2011**, 95, 2, 63.
 18. Chirila, C., Deselnicu, V., Crudu, M., Study regarding the resistance of wet-white leather organic tanned to the growth of fungi, Proceedings of The 5th ICAMS 2014, 23-25 October **2014**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 37-42.
 19. Deselnicu, V., Crudu, M., Ioannidis, I., Deselnicu, D.C., Synthetic organic tanning system, Proceedings of ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, Bucharest, ISSN: 2068-0783, CERTEX press, 41-48.
-

Article received/Data primirii articolului: 15.05.2015

Accepted/Acceptat la data: 02.06.2015