

EFFECT OF ARTIFICIAL ACID RAIN ON ALUMINIUM TANNED LEATHER

INFLUENȚA PLOII ACIDE ARTIFICIALE ASUPRA PIELII TABĂCITE CU ALUMINIU

Yanping GAO^{1,2}, Shuang YANG^{1,2}, Xiaoyun JIAN^{1,2}, Lucreția MIU³, Carmen GAIDĂU³, Wuyong CHEN^{1,*}

¹Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065, P. R. China

²National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

³INC'DTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, 031215, Bucharest, Romania

EFFECT OF ARTIFICIAL ACID RAIN ON ALUMINIUM TANNED LEATHER

ABSTRACT. This article aims at studying the influence of gaseous pollutants on aluminium tanned leather. Artificial acid rain was used to soak the aluminium tanned collagen materials for 0, 4, 8, 12 and 16 days, then some analytical techniques were used to evaluate the changes of leather during the aging process. Micro hot table (MHT), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) were used to evaluate the influence of artificial acid rain on thermal behaviors. Scanning electron microscope(SEM) was used to investigate the changes of fibrous morphology during aging process. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to investigate the changes of structural property after artificial acid rain treatment. With the extension of aging time, thermal stability and heat resistance were gradually reduced, including shrinkage temperature, thermal denaturing temperature, associated enthalpy, weight loss and temperature for maximum decomposition rate. SEM images showed that the collagen fibers were greatly damaged, the gaps among fibres were disappeared and the fibre bundles were randomly ruptured with the aging time. The FT-IR results showed that, during the aging process, amide A band was moved to higher numbers, amide I and amide II band of collagen were gradually shifted to lower numbers. Consequently, the structure and performance of aluminium tanned leather were damaged by artificial acid rain and the longer the aging time is, the greater the damage is.

KEY WORDS: leather making; aluminium tanned leather; artificial acid rain; aging

INFLUENȚA PLOII ACIDE ARTIFICIALE ASUPRA PIELII TABACITE CU ALUMINIU

REZUMAT. Obiectivul acestui articol este acela de a studia influența poluanților gazosi asupra pielii tabacite cu aluminiu. S-a utilizat ploaia acida artificiala pentru a înmuia materialul colagenic tabacit cu aluminiu timp de 0, 4, 8, 12 și 16 zile, apoi s-au efectuat anumite analize pentru a evalua modificările pielii în timpul procesului de îmbătrânire. S-au utilizat tehniciile Micro Hot Table (MHT), calorimetria cu scanare diferențială (DSC) și termogravimetria (TG) pentru a evalua influența ploii acide artificiale asupra comportamentului termic. Microscopia electronică de baleaj (SEM) a fost utilizată pentru a investiga modificările morfologiei fibroase în timpul procesului de îmbătrânire. Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) a fost utilizată pentru a investiga modificările proprietăților structurale după tratamentul cu ploaie acida artificială. Odata cu prelungirea timpului de îmbătrânire, stabilitatea termică și rezistența la căldură s-au redus treptat, inclusiv temperatura de contractie, temperatura de denaturare termica, entalpia asociata, pierderea în greutate și temperatura ratei maxime de descompunere. Imaginele SEM au aratat ca fibrele de colagen au fost foarte deteriorate, gurile dintre fibre au disparut, iar fasciculele de fibre s-au rupt în mod aleatoriu, odata cu prelungirea timpului de îmbătrânire. Rezultatele analizei FT-IR au aratat ca, în timpul procesului de îmbătrânire, banda amida A s-a deplasat la valori mai mari, benzile amida I și amida II ale colagenului s-au deplasat treptat spre valori mai mici. În consecință, structura și performanța pielii tabacite cu aluminiu au fost afectate de ploaia acida artificială și cu cât este mai mare timpul de îmbătrânire, cu atât este deteriorarea mai mare.

CUVINTE CHEIE: fabricarea pielii; piele tabacata cu aluminiu; ploaie acida artificiala; îmbătrânire

L'EFFET DE LA PLUIE ACIDE ARTIFICIELLE SUR LE CUIR TANNÉ À L'ALUMINUM

RÉSUMÉ. Cet article vise à étudier l'influence des polluants gazeux sur le cuir tanné à l'aluminium. On a utilisé la pluie acide artificielle pour tremper le matériau de collagène tanné à l'aluminum pendant 0, 4, 8, 12 et 16 jours, puis quelques techniques d'analyse ont été utilisées pour évaluer les changements du cuir pendant le processus de vieillissement. On a utilisé des techniques telles que Micro Hot Table (MHT), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TG) pour évaluer l'influence de la pluie acide artificielle sur le comportement thermique. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier les changements de morphologie fibreuse pendant le processus de vieillissement. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée pour étudier les changements des propriétés structurelles après le traitement de la pluie acide artificielle. Avec l'extension du temps de vieillissement, la stabilité thermique et la résistance à la chaleur ont été progressivement réduites, y compris la température de rétraction, la température de dénaturation thermique, l'enthalpie associée, la perte de poids et la température pour le taux maximal de décomposition. Les images au MEB ont montré que les fibres de collagène sont fortement endommagées, les écarts entre les fibres ont disparu et les faisceaux de fibres sont rompus de façon aléatoire avec l'extension du temps de vieillissement. Les résultats FT-IR ont montré que, au cours du processus de vieillissement, la bande amide A a été déplacée à un plus grand nombre, les bandes amide I et amide II de collagène ont été progressivement déplacées à un nombre plus réduit. En conséquence, la structure et la performance du cuir tanné à l'aluminum ont été endommagées par la pluie acide artificielle et le plus long le temps de vieillissement, le plus grande le dommage.

MOTS CLÉS: fabrication du cuir; cuir tanné à l'aluminum; pluie acide artificielle; vieillissement

* Correspondence to: Wuyong CHEN, Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of the Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065, P. R. China, email: wuyong.chen@163.com, Tel: (+86)028-85405237, Fax:(+86)028-85405237

INTRODUCTION

Aluminium tanning is one of the oldest tanning methods which was widely used in upper leather, garment leather, glove leather and fur leather before chrome tanning method. Therefore, large proportion of collagen-based cultural relics was made of aluminium tanned leather, for example the imperial crown dating back to 3000 BC made of aluminium tanned leather which discovered in the grave of King Sumerian in the Euphrates [1]. In addition, according to the historical records, alum was used to leather making from Warring States Period in China. A pair of cattle hide boot was made in two thousand years ago which preserved in Beijing Museum was aluminium tanned leather product [2].

Many objects made of aluminium tanned leather are valuable treasures due to the history they represent, and their preservation challenges museum custodians and private collectors alike [3]. A major problem in the preservation of these relics is the damage caused by the effect of temperature and relative humidity, excessive light and air pollution. The last one is considered as one of the main factors accelerating the degradation and damage of the cultural heritage, especially such collagen-based cultural heritage (paper, parchment and leather etc.) [4].

On the one hand, in order to protect historical objects, new types of leather were studied to use for the restoration of historical objects [5, 6]. On the other hand, the effect of pollutant gases on collagen-based materials were studied. It has been already demonstrated that the corrosion of leather was caused by SO_2 and the leather may become powder by rubbing if the damage was severe [7]. Besides, environmental chemical pollutants for example NO_2 and SO_2 etc. had a great impact on the thermal degradation of collagen-based materials [8, 9]. Moreover, in previous paper, assessment of the air quality in museums was studied for better preservation of cultural heritages [4]. However, the studies of synthetic research techniques on the effect of gaseous pollutants on aluminium tanned leather are still rarely reported.

The components of atmospheric air which belong to the most common pollutants are sulphur dioxide (SO_2), nitric oxide (NO_x) and air suspended particulate

INTRODUCERE

Tăbăcirea cu aluminiu este una dintre cele mai vechi metode de tăbăcire, utilizată pe scară largă pentru fețe de încăltăminte, îmbrăcăminte, mănuși și blănuri înainte de metoda de tăbăcire în crom. Prin urmare, o mare parte dintre relicvele culturale din materiale pe bază de colagen au fost făcute din piele tăbăcătă cu aluminiu, de exemplu coroana imperială din piele tăbăcătă cu aluminiu, datând de la 3000 î.Hr., care a fost descoperită în mormântul unui rege sumerian din regiunea Eufratului [1]. În plus, conform înregistrărilor istorice, alaunul a fost folosit pentru procesul de fabricare a pielii în China din Perioada Statelor Combatante. O pereche de cizme din piele de bovine de acum două mii de ani, păstrată la Muzeul din Beijing, a fost fabricată din piele tăbăcătă cu aluminiu [2].

Multe obiecte din piele tăbăcătă cu aluminiu sunt comori valoroase datorită istoriei pe care o reprezintă, iar conservarea lor constituie o provocare pentru muzeografi și colecționari privați deopotrivă [3]. O problemă majoră legată de conservarea acestor relicve o reprezintă deteriorările cauzate de temperatură și umiditate relativă, lumină excesivă și poluarea aerului. Cea din urmă este considerată unul dintre principaliii factori care accelerează degradarea și deteriorarea patrimoniului cultural, în special obiectele pe bază de colagen (hârtie, pergament, piele etc.) [4].

Pe de o parte, pentru a proteja obiectele istorice, s-au studiat noi tipuri de piele în vederea utilizării la restaurarea obiectelor istorice [5, 6]. Pe de altă parte, s-a studiat influența gazelor poluanțe asupra materialelor pe bază de colagen. S-a demonstrat deja că SO_2 cauzează coroziunea pielii, iar aceasta se poate transforma în praf prin frecare dacă gradul de deteriorare este înalt [7]. În plus, poluanții chimici care afectează mediul, de exemplu, NO_2 și SO_2 etc. au avut un impact mare asupra degradării termice a materialelor pe bază de colagen [8, 9]. Mai mult, în lucrări anterioare s-a evaluat calitatea aerului în muzeu pentru o mai bună conservare a patrimoniului cultural [4]. Cu toate acestea, studiile care sintetizează tehniciile de cercetare privind efectul poluanților gazoși asupra pielii tăbăcătă cu aluminiu sunt încă foarte rar raportate.

Componentele aerului atmosferic care aparțin celor mai frecvenți poluanți sunt dioxidul de sulf (SO_2), monoxidul de azot (NO_x) și particulele în suspensie

matter (PM). With the presence of humidity, NO_2 can be converted into nitric acid (HNO_3) and SO_2 , if also oxidants are available into sulphuric acid (H_2SO_4). Acidic air pollution leads to the hydrolytic degradation of collagen-based materials meanwhile causing a significant damage to the artifacts.

In this research, the artificial acid rain was used to simulate the effect of air pollutants on aluminium tanned leather. The aluminium tanned leather samples were soaked in the artificial acid rain for 0, 4, 8, 12, and 16 days, at a 50°C and 100% relative humidity condition. After aging test, DSC, TG and MHT were used to evaluate the variation of their thermal behaviors; FT-IR and SEM were used to investigate the changes of structural and histological properties [10, 11].

This study aims at providing valuable references for storage of aluminium tanned leather cultural relics. Moreover, it may form the basis for improving the methods of artificial aging.

EXPERIMENTAL METHODOLOGY

Materials

Limed hides, Sichuan China; Chemicals used for tanning process were all industrial grade; Chemicals used for analysis were all research grade.

Preparation of Aluminium Tanned Leather

Aluminium tanned leather was made by simulating the traditional tannage, so deliming liquor in the modern leather making process was adjusted. Formic acid, acetic acid and lactic acid were used in delime process to simulate the outcome after wheat bran fermentation in ancient leather making method [12]. Leather was tanned by alum in a rectangular basin and stirred by labor, the aluminium leather was made after 2 weeks. The technology of aluminium tanned leather is shown in Table 1.

(PM). În prezența umidității, NO_2 poate fi transformat în acid azotic (HNO_3) și SO_2 , dacă există și oxidanți în acidul sulfuric (H_2SO_4). Poluarea acidă a aerului duce la degradarea hidrolitică a materialelor pe bază de colagen, provocând în același timp deteriorări semnificative artefactelor.

În această lucrare de cercetare, s-a utilizat ploaia acidă artificială pentru a simula efectul poluanților atmosferici asupra pielii tăbăcite cu aluminiu. Probele de piele tăbăcite cu aluminiu au fost înmuiate în ploaie acidă artificială timp de 0, 4, 8, 12 și 16 zile, la 50°C și 100% umiditate relativă. După testul de îmbătrânire, s-au utilizat tehniciile DSC, TG și MHT pentru a evalua variația comportamentului termic al probelor; FT-IR și SEM au fost utilizate pentru a investiga modificările proprietăților structurale și histologice [10, 11].

Acest studiu își propune să ofere referințe valoroase pentru depozitarea relicvelor culturale din piele tăbăcită cu aluminiu. Mai mult decât atât, acesta poate forma o bază pentru îmbunătățirea metodelor de îmbătrânire artificială.

METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Piei cenușărite, Sichuan China; toate substanțele chimice utilizate în procesul de tăbăcire au fost de calitate industrială; toate substanțele chimice utilizate pentru analiză au fost de calitate analitică.

Prelucrarea pielii tăbăcite cu aluminiu

Pielea tăbăcită cu aluminiu a fost prelucrată simulând procesul tradițional de tăbăcire, aşadar s-a ajustat flota de la decalcificare din cadrul procesului modern de fabricare a pielii. În procesul de decalcificare s-au utilizat acid formic, acid acetic și acid lactic pentru a simula rezultatul obținut după fermentarea tărâțelor de grâu utilizate în metoda veche de fabricare a pielii [12]. Pielea a fost tăbăcită cu alaun într-un vas dreptunghiular și agitat manual, pielea tăbăcindu-se cu aluminiu după 2 săptămâni. Tehnologia de tăbăcire cu aluminiu este prezentată în Tabelul 1.

Table 1: Technology of aluminium tanned leather
 Tabelul 1: Tehnologia de tăbăcire a pielii cu aluminiu

Process Proces	%	Chemical Substanță chimică	T/°C	t/min	Comment Observații
Weigh Cântărire					As the standard dosage Conform standardului de dozare
Wash Spălare	300	Water Apă	25	10	
Delime Decalcificare	300	Water Apă	35		12 rpm
	0.02	Formic acid Acid formic		180	
	0.04	Acetic acid Acid acetic			
	0.30	Lactic acid Acid lactic			
	300	Water Apă	30	10 × 2	
Tannage Tăbăcire	50	Water Apă	25		
	4.5	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		1440 × 14	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O and NaCl are dissolved in water in advance. Stir 10 min, run 5 mins/h, overnight. KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O și NaCl se dizolvă în apă în prealabil. Se agită timp de 10 min, se pune în funcțiune timp de 5 min/h, se lasă peste noapte.
	1.5	NaCl			
	1.75	NaHCO ₃			pH 3.99
Wash Spălare	300		25	10 × 2	
Dry Uscare					Horse up, lay down, flat dry Întindere pe capră, scoatere, uscare

Preparation of Artificial Acid Rain

The artificial acid rain was prepared as follows: 0.04 mL sulphuric acid, 0.06 mL hydrochloric acid and 0.02 mL ammonium hydroxide were dissolved in 80 mL distilled water, then 0.0296 g Ca(OH)₂ was added in the mixture. Then, the solution was diluted to 2 L with distilled water. The pH of the artificial rain was 3.25 [13].

Leather Aging Process

Aluminium tanned leather was cut into pieces, and then these pieces were soaked in the artificial acid rain (1:20, mass of leather: mass of acid rain) and

Prepararea ploii acide artificiale

Ploaia artificială a fost preparată după cum urmează: s-au dizolvat 0,04 ml acid sulfuric, 0,06 ml acid clorhidric și 0,02 ml hidroxid de amoniu în 80 ml apă distilată, apoi s-a adăugat 0,0296 g Ca(OH)₂ în amestec. Soluția a fost apoi diluată cu apă distilată până la 2 L. pH-ul soluției de ploaie acidă artificială a fost 3,25 [13].

Procesul de îmbătrânire a pielii

Pielea tăbăcitată cu aluminiu a fost tăiată în bucăți care au fost înmumiate în soluția de ploaie acidă (1:20, masă piele:masă ploaie acidă) și menținute într-o

kept in a constant temperature and humidity chamber (LHS-300(F), Shanghai FEIYUE experiment instrument CO.,LTD.) at 50°C and 100% relative humidity (RH) for 0, 4, 8, 12, and 16 days. After natural drying 48 hours, treated samples were placed in a 65% relative humidity desiccator for over a week until constant weight.

MHT Analysis

MHT measurements were performed with an easy-to-use equipment composed of a stereo microscope (SBM-20TF China) and a hot table A WT2000 (China) equipped with a temperature processor and a home-made software for temperature regulation and data collection. Magnification used was x40.

A sample (1-2 mg) of fibers from the corium part of the samples was divided into triplicates. Each sub-sample was washed with distilled water for 10 min, placed on microscope slide with a concavity and covered with distilled water and a microscope slip, and more than two fibers should be observed in the sight. The slide was placed on the hot table and heated at a rate of 2°C min⁻¹. Ts was recorded when more than two fibers were shranked simultaneously and continuously. The final results were the average of three tests [14].

DSC Analysis

DSC measurements on leather samples were performed in the temperature range from 20 to 250°C, at 10°C min⁻¹ heating rate in dry nitrogen flow (20 mL min⁻¹) in sealed aluminium crucibles. Samples were analyzed in a dry condition after a few days' storage in a controlled environment (approximately 20°C and 65% RH). The sample masses were 3 to 5 mg. Measurements were made with a NETZSCH DSC PC200 calorimeter (Germany).

TG Analysis

TG and DTG were simultaneously recorded with a NETZSCH TG 209 F1 thermogravimetric analyzer (Germany) from 40 to 600°C, at 10°C min⁻¹ heating rate. Measurements were made in dry nitrogen flow (20 mL min⁻¹) using Al₂O₃ crucibles. Samples were analyzed in a dry condition after a few days' storage in a controlled environment (approximately 20°C and 65% RH). The sample masses were 3 to 5 mg.

cameră cu temperatură și umiditate constantă (LHS-300(F), Shanghai FEIYUE experiment instrument CO., LTD.) la 50°C și 100% umiditate relativă (RH) timp de 0, 4, 8, 12 și 16 zile. După uscare naturală timp de 48 de ore, probele tratate au fost puse într-un exsicator cu 65% umiditate relativă timp de o săptămână până ce au ajuns la o greutate constantă.

Analiza MHT

Măsurările MHT s-au efectuat cu un echipament ușor de utilizat, compus dintr-un microscop stereo (SBM-20TF China) și o microplacă încălzită A WT2000 (China) cuplată cu un procesor de temperatură și un software propriu pentru reglarea temperaturii și colectarea datelor. Mărirea utilizată a fost X40.

Un eșantion (1-2 mg) de fibre din partea cu dermă a probelor a fost împărțit în trei. Fiecare sub-eșantion a fost spălat cu apă distilată timp de 10 min, plasat pe lama concavă de microscop și acoperit cu apă distilată și o lamelă de acoperire, putându-se observa cu ochiul liber mai mult de două fibre. Lama a fost plasată pe microplacă și s-a încălzit cu o viteză de 2°C min⁻¹. S-a înregistrat T_s atunci când s-au contractat mai mult de două fibre simultan și continuu. Rezultatele finale au reprezentat media a trei încercări [14].

Analiza DSC

Măsurările DSC s-au efectuat pe probele de piele în intervalul de temperatură 20-250°C, la viteza de încălzire de 10°C min⁻¹ în curent de azot anhidru (20 ml min⁻¹) în creuzete de aluminiu sigilate. Probele au fost analizate în stare uscată, după o depozitare de câteva zile într-un mediu controlat (aproximativ 20°C și 65% RH). Masele probelor au fost de 3 până la 5 mg. Măsurările au fost realizate cu un calorimetru NETZSCH DSC PC200 (Germania).

Analiza TG

Valorile TG și DTG au fost înregistrate simultan cu un analizor termogravimetric NETZSCH TG 209 F1 (Germania) în interval 40-600°C, la viteza de încălzire de 10°C min⁻¹. Măsurările au fost efectuate în curent de azot anhidru (20 ml min⁻¹), folosind creuzete din Al₂O₃. Probele au fost analizate în stare uscată, după o depozitare de câteva zile într-un mediu controlat (aproximativ 20°C și 65% RH). Masele probelor au fost de la 3 până la 5 mg.

SEM Analysis

A scanning electron microscope, JSM-5900LV, was used for the investigation of the surface morphology of the leather. All samples were photographed by SEM at the Scanning Electron Microscope Laboratory, the Central Laboratory Unit, Sichuan University, China. The samples were sliced into 30 μm pieces by freezing microtome (CM1950, Leica, German), and then the 5 nm fine gold coating was plated on the slices. The cross sections were observed at 50 times magnification. In order to observe the changes of collagen fibres, the magnification times were 1000.

FT-IR Analysis

FTIR spectra in the 4000–400 cm^{-1} were recorded with a Nicolet 10 FT-IR spectrophotometer (American Thermo Scientific Corporation) equipped with a DLATGS detector and a KBr beam splitter. Samples were prepared by grinding about 1 mg leather with 100 mg KBr and pressing the mixture into very thin disks and were scanned for 32 times. The maximum resolution of measurements was 1 cm^{-1} .

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal Analysis

Shrinkage Temperature

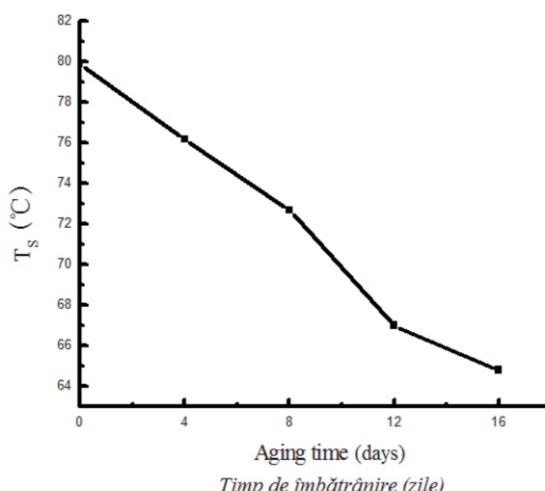


Figure 1. Shrinkage temperature of aluminium tanned leather after artificial acid rain treatment

Figura 1. Temperatura de contractie a pielii tăbăcite cu aluminiu după tratamentul cu ploaie acidă artificială

Analiza SEM

S-a utilizat un microscop electronic cu baleaj, JSM-5900LV, pentru investigarea morfologiei suprafeței pielii. Toate probele au fost fotografiate în Laboratorul de Microscopie Electronică cu Baleaj, Laboratorul Central, Universitatea Sichuan, China. Probele au fost tăiate în bucăți de 30 μm prin congelare cu microtom (CM1950, Leica, Germania), apoi au fost acoperite cu un strat de aur de 5 nm. Secțiunile transversale au fost observate la o mărire de 50 de ori. Pentru a observa modificările fibrelor de colagen, s-a mărit imaginea de 1000 de ori.

Analiza FT-IR

Spectrele FTIR în regiunea 4000-400 cm^{-1} au fost înregistrate cu un spectrofotometru Nicolet 10 FT-IR (American Thermo Scientific Corporation) echipat cu un detector DLATGS și un separator de fascicule KBr. Probele au fost preparate prin măcinarea a aproximativ 1 mg de piele cu 100 mg KBr și presarea amestecului în discuri foarte subțiri, care au fost scanate de 32 de ori. Rezoluția maximă a măsurătorilor a fost de 1 cm^{-1} .

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Analiza termică

Temperatura de contractie

Figure 1 shows the T_s of aluminium tanned leather as a function of aging days. The T_s of matched sample is 79.9°C and then reduces to 64.9°C after aging 16 days, the ΔT is 15.1. The T_s firstly drops almost in a straight line from 4 to 12 days, and then shows little change from 12 to 16 days. The shrinkage temperature of leather is a valuable indicator of the hydrothermal stability of collagen, the decreasing T_s represents the decreased hydrothermal stability [14].

DSC Properties

Table 2: The denaturation temperature and the associated enthalpy

of aluminium tanned leather after artificial acid rain treatment

Tabelul 2: Temperatura de denaturare și entalpia asociată pielii tăbăcite cu aluminiu după tratamentul cu ploaie acidă artificială

Aging time (days) Timp îmbătrânire (zile)	T_d (°C)	ΔT_d (°C)	$\Delta_d H$ (J kg ⁻¹)
0	90.5	0	361.8
4	81.2	9.3	281.4
8	79.8	10.7	246.4
12	75.5	15.0	241.9
16	74.8	15.7	224.3

DSC analysis of samples allows evaluating the denaturation temperature (T_d) of the samples. $\Delta_d H$ is peak area of the DSC curves and represents associated enthalpy during heating process. Both T_d and $\Delta_d H$ (Table 1) decrease with the aging time, T_d reduces from 90.5 to 74.8°C and $\Delta_d H$ drops from 361.8 to 224.3 J kg⁻¹. According to previous DSC studies, lower T_d and $\Delta_d H$ values reflect decreased the thermal stability of collagen caused by its progressive deterioration [8].

TG Properties

Table 3: The percentage weight losses and T_{max} of aluminium tanned leather after artificial acid rain treatment

Tabelul 3: Pierdere în greutate în procente și T_{max} pentru pielea tăbăcitată cu aluminiu după tratamentul cu ploaie acidă artificială

Aging time (days) Timp îmbătrânire (zile)	Weight loss in stage (1) (%) Pierdere în greutate în fază (1) (%)	Weight loss in stage (2) (%) Pierdere în greutate în fază (2) (%)	T_{max} (°C)	ΔT_{max} (°C)
0	5.6	48.0	324.1	0
4	7.9	47.9	322.4	1.7
8	8.8	52.1	316.9	7.2
12	9.3	56.8	312.9	11.2
16	10.0	59.3	312.3	11.8

Figura 1 prezintă T_s a pielii tăbăcite cu aluminiu pe parcursul perioadei de îmbătrânire. T_s a probei este inițial 79,9°C și scade la 64,9°C după 16 zile de îmbătrânire, ΔT este 15,1. La început, T_s scade aproape în linie dreaptă de la 4 la 12 zile, apoi, de la 12 la 16 zile, nu prezintă modificări semnificative. Temperatura de contractie a pielii este un indicator valoros al stabilității hidrotermice a colagenului, T_s în scădere reprezentând scăderea stabilității hidrotermice [14].

Proprietăți DSC

Analiza DSC a probelor permite evaluarea temperaturii de denaturare (T_d) a probelor. $\Delta_d H$ este zona de vârf a curbelor DSC și reprezintă entalpia asociată în timpul procesului de încălzire. Atât T_d cât și $\Delta_d H$ (Tabelul 1) scad odată cu timpul de îmbătrânire, T_d scade de la 90,5 la 74,8°C, iar $\Delta_d H$ scade de la 361,8 la 224,3 J kg⁻¹. Conform studiilor DSC anterioare, valorile mai mici ale T_d și $\Delta_d H$ reflectă scăderea stabilității termice a colagenului, cauzată de o deteriorare progresivă a acestuia [8].

Proprietăți TG

The pyrolysis process of aluminium tanned leather can be divided into two stages: stage (1) 50°C~150°C and stage (2) 260°C~600°C. The percentage weight losses of two stages and the temperature of the maximum speed of the process obtained from TG and DTG curves were listed in Table 3.

As shown in Table 3, the percentage weight loss increases from 5.6% to 10% in the stage (1) and rises from 48.0% to 59.3% in the stage (2). The mass losses in the two stages increase gradually with the aging time of artificial acid rain which indicating the decreasing heat resistance of aluminium tanned leather. The values of the T_{max} (Table 3) decrease from 324.1 to 312.3°C and ΔT_{max} is 11.8°C during the aging process. The modification of leather structure after artificial acid rain treatment can reduce the decomposition temperature and consequently reduce the thermal stability of leather [15].

The electrostatic attraction between aluminium tanning agent and collagen molecule is not firm, so the coordinate bonds were easily ruptured after the artificial acid rain treatment. Besides, the detanning and decrease of cross-linking degree may be occurred with the aging time. Therefore, the thermal stability and heat resistance of leather were reduced.

Morphology and Structure

SEM Analysis

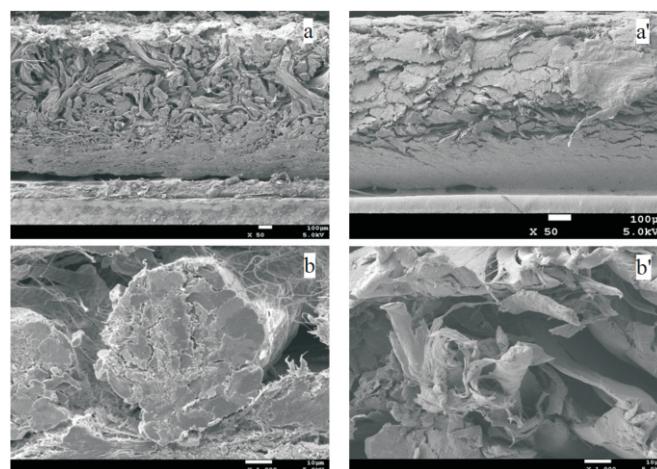


Figure 2. SEM micrographs of the cross sections of the matched sample and aged 16 days sample (a, a': 50x; b, b': 1000x)

Figura 2. Micrografii SEM ale probei inițiale și ale probei îmbătrânite după 16 zile în secțiune transversală (a, a': 50x; b, b': 1000x)

Procesul de piroliză a pielii tăbăcute cu aluminiu poate fi împărțit în două etape: etapa (1) 50°C~150°C și etapa (2) 260°C~600°C. Procentele de pierdere în greutate în cele două etape și temperatura vitezei maxime a procesului obținute din curbele TG și DTG au fost prezentate în Tabelul 3.

Așa cum arată Tabelul 3, procentul de pierdere în greutate crește de la 5,6% la 10% în etapa (1) și crește de la 48,0% la 59,3% în etapa (2). Pierderile de masă în cele două etape cresc treptat, odată cu timpul de îmbătrânire a pieilor tratate cu ploaie acidă artificială, ceea ce indică scăderea rezistenței termice a pielii tăbăcute cu aluminiu. Valorile T_{max} (Tabelul 3) scad de la 324,1 la 312,3°C, iar ΔT_{max} este 11,8°C în timpul procesului de îmbătrânire. Modificarea structurii pielii după tratamentul cu ploaie acidă artificială poate reduce temperatura de descompunere și, în consecință, stabilitatea termică a pielii [15].

Atracția electrostatică dintre agentul tanant pe bază de aluminiu și molecula de colagen nu este fermă, astfel încât legăturile coordinative s-au rupt ușor după tratamentul cu ploaie acidă artificială. În plus, detăbăcirea și scăderea gradului de reticulare se pot produce odată cu creșterea timpului de îmbătrânire. Prin urmare, stabilitatea termică și rezistența la căldură ale pielii au scăzut.

Morfologie și structură

Analiza SEM

The 50X SEM observation of the cross section after aging 16 days (Figure 2a') shows the collagen fibers are greatly damaged and the gaps among collagen fibres are disappeared compared with the matched samples (Fig. 2a). The random breakages of the fibre bundles are shown in the 1000X SEM micrograph (Fig. 2b') of aged 16 days compared with the matched samples (Fig. 2b). The fibre morphology was destroyed deeply by the artificial acid rain.

FT-IR Analysis

Table 4: The shift of Amide A, Amide I and Amide II bond of the matched sample and aged 16 days sample
 Table 4: Deplasarea benzilor amidă A, amidă I și amidă II ale probei inițiale și ale probei îmbătrânite după 16 zile

Aging time (days) Timp îmbătrânire (zile)	Amide A (cm^{-1}) Amida A (cm^{-1})	$\Delta\text{Amide A}$ $\Delta\text{Amida A}$	Amide I (cm^{-1}) Amida I (cm^{-1})	$\Delta\text{Amide I}$ $\Delta\text{Amida I}$	Amide II (cm^{-1}) Amida II (cm^{-1})	$\Delta\text{Amide II}$ $\Delta\text{Amida II}$
0	3300.00	0	1650.00	0	1550.00	0
16	3424.59	124.59	1642.29	-5.71	1541.51	-8.49

$\Delta\text{Amide A}$ = Amide A - the control; $\Delta\text{Amide I}$ = Amide I - the control; $\Delta\text{Amide II}$ = Amide II - the control

$\Delta\text{Amida A}$ = Amida A - martor; $\Delta\text{Amida I}$ = Amida I - martor; $\Delta\text{Amida II}$ = Amida II - martor

Table 4 represents the changes of amide A band ($3325-3330 \text{ cm}^{-1}$), amide I band ($1650-1665 \text{ cm}^{-1}$) and amide II band ($1530-1550 \text{ cm}^{-1}$) after aging 16 days. On one hand, the frequency of amide A band is shifted to higher values greatly. On the other hand, the frequencies of amide I and amide II band are shifted to the range of lower values and the shift of amide II band is greater. The Amide A band moves from 3300.00 to 3424.59 cm^{-1} and $\Delta\text{Amide I}$ is 124.59 cm^{-1} . The Amide I band shifts from 1648.66 to 1632.82 cm^{-1} and $\Delta\text{Amide I}$ is 15.84 cm^{-1} . The Amide II moves from 1544.86 cm^{-1} to 1457.90 cm^{-1} and $\Delta\text{Amide II}$ is 86.96 cm^{-1} . These results suggest that the role of acid rain destroys the ordered structure in collagen peptides and the main changes have been taken place on the group of $-\text{CN}$, C=O and N-H [16].

CONCLUSIONS

The aluminium tanned leather was aged with artificial acid rain and with the aging time, the thermal-stability and heat resistance were dropped

Observarea prin SEM la 50X a secțiunii transversale după 16 zile de îmbătrânire (Figura 2a') arată că fibrele de colagen sunt foarte deteriorate și spațiile dintre fibre au dispărut în comparație cu probele inițiale (Figura 2a). Rupturile aleatorii ale fasciculelor de fibre sunt prezентate în microfotografia SEM la 1000X (Figura 2b') a probei îmbătrânite după 16 zile, comparativ cu probele inițiale (Figura 2b). Morfologia fibrelor a fost distrusă în profunzime de ploaia acidă artificială.

Analiza FT-IR

Tabelul 4 prezintă modificările benzilor amidă A ($3325-3330 \text{ cm}^{-1}$), amidă I ($1650-1665 \text{ cm}^{-1}$) și amidă II ($1530-1550 \text{ cm}^{-1}$) după 16 zile de îmbătrânire. Pe de o parte, frecvența benzii amidă A este deplasată foarte mult la valori mai mari. Pe de altă parte, frecvențele benzilor amidă I și amidă II sunt deplasate în gama de valori mai mici, iar deplasarea benzii amidă II este mai mare. Banda amidă A se deplasează de la $3300,00$ la $3424,59 \text{ cm}^{-1}$ și $\Delta\text{Amida A}$ este la $124,59 \text{ cm}^{-1}$. Banda amidă I se deplasează de la $1648,66$ la $1632,82 \text{ cm}^{-1}$ și $\Delta\text{Amida I}$ este la $15,84 \text{ cm}^{-1}$. Amida II se deplasează de la $1544,86 \text{ cm}^{-1}$ la $1457,90 \text{ cm}^{-1}$ și $\Delta\text{Amida II}$ este la $86,96 \text{ cm}^{-1}$. Aceste rezultate sugerează că ploaia acidă distrugă structura ordonată a peptidelor din colagen și principalele modificări au apărut la grupările $-\text{CN}$, C=O și N-H [16].

CONCLUZII

Pielea tăbăcită cu aluminiu a fost îmbătrânită cu ploaie acidă artificială, iar stabilitatea termică și rezistența la căldură au scăzut în mod clar odată cu

obviously; the collagen fibers were damaged and the gaps of fibers were enlarged; amide A band was moved to higher numbers, amide I and amide II band of collagen were gradually shifted to lower numbers. In conclusion, the artificial acid rain has a significant effect on aluminium tanned leather, leading morphology damaged and structure changed. Furthermore, acid air pollution has a great impact on the aluminium tanned leather historical relics and products.

Acknowledgement

This paper was written in the framework of Partnerships in Priority Areas-PNII Program conducted with the support of Romanian Ministry of Education & UEFISCDI, project no. 325/2014, "Intelligent Strategy for Movable Cultural Heritage Monitoring in Changing Climate", INHerit.

REFERENCES

1. Doillon, C.J., Sliver, F.H., *Biomaterials*, **1986**, 7, 3-7.
2. Xu-yong, L., Xin, L., *Sichuan Leather*, **2000**, 23, 3, 50-52.
3. Deselnicu, V., Maier, S., Ioniuc, A., Geba, M., Deselnicu, D.C., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2008**, 8, 1, 3-11.
4. Krupińska, B., Worobiec, A., Gatto Rotondo, G., Novaković, V., Kontozova, V., Ro, C.U., Van Grieken, R., De Wael, K., *Microchem J*, **2012**, 102, 49-53.
5. Deselnicu, V., Melniciuc, N., Maier, S., Albu, L., Deselnicu, D.C., Proceedings of ICAMS 2008, 23-24 October **2008**, Bucharest, RO, 446-449.
6. Deselnicu, V., Melniciuc, N., Maier, S., Albu, L., Deselnicu, D.C., Proceedings of ICAMS 2008, 23-24 October **2008**, Bucharest, RO, 449-452.
7. Waterer, J.W., Guide to the Conservation of Leather, Bull London, **1972**.
8. Budrugeac, P., Badea, E., Della Gatta, G., Miu, L., Comanescu, A., *Thermochim Acta*, **2010**, 500, 51-62.
9. Isik, N.O., Karavana, H.A., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 4, 25-32.
10. Badea E., Carsote C., Vetter W., Petroviciu I., Miu L., Schreiner M., Budrugeac P., Della Gatta G., Proceedings of ICAMS 2012, 27-29 September **2012**, Bucharest, 487-492.
11. Carsote, C., Miu, L., Petroviciu, I., Creanga, D.M., Giurginca, M., Vetter, W., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2012**, 12, 3, 183-192.
12. Xian-zhou, Li., The latest practical leather making process, Beijing, **1934**.
13. Le-su, Y., Guang-yi, Z., Bin, Y., *Ecologic Science*, Aug **2005**, 25, 254.
14. Larsen, R., *J Soc Leath Tech Ch*, **1993**, 77, 151.
15. Marcilla, A., García, A.N., León, M., Martínez, P., Bañón, E., *J Anal Appl Pyrol*, **2011**, 92, 194.
16. Petibois, C., Gouspillou, G., Wehbe, K., Delage, J.P., Deleris, G., *Anal Bioanal Chem*, **2006**, 386, 1961-1966.

Article received/Data primirii articolului: 05.05.2015

Accepted/Acceptat la data: 11.06.2015

creșterea timpului de îmbătrânire; fibrele de colagen s-au deteriorat, iar spațiile dintre fibre s-au extins; banda amidă A s-a deplasat la valori mai mari, benzile amidă I și amidă II ale colagenului s-au deplasat treptat la valori mai mici. În concluzie, ploaia acidă artificială are un efect semnificativ asupra pielii tăbăcite cu aluminiu, ceea ce duce la deteriorarea morfologiei și modificarea structurii. În plus, poluarea acidă a aerului are un impact semnificativ asupra relicvelor și obiectelor istorice din piele tăbăcătă cu aluminiu.

Mulțumiri

Această lucrare a fost realizată prin programul Parteneriate în domenii prioritare-PNII derulat cu sprijinul MEN & UEFISCDI, proiect nr. 325/2014, "Intelligent Strategy for Movable Cultural Heritage Monitoring in Changing Climate", INHerit.