

THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON TANNING SHEEP FURS PICKLED USING DICARBOXYLIC ACIDS

INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA TĂBĂCIRII BLĂNURIILOR DE OVINE PICLATE CU ACIZI DICARBOXILICI

Stelian Sergiu MAIER^{1*}, Viorica DESELMNICU², Vasilica MAIER¹, Olga NICULESCU², Melinda PRUNEANU¹

¹"Gheorghe Asachi" Technical University of Iași, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iași, Romania, email: smaier@ch.tuiasi.ro

²INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON TANNING SHEEP FURS PICKLED USING DICARBOXYLIC ACIDS

ABSTRACT. The paper presents a study on performances reached on tanning with chromium salts sheep furs previously pickled using dicarboxylic acids. Experiments have been conducted in two variants, with basification at the end of tanning and with acid correction before dosing basic chromium salts respectively. The second variant ensures a medium increase of shrinkage temperature of the dermis by 30°C, under the conditions of an offer of only 1.2 g / L Cr₂O₃.

KEY WORDS: sheepskins, chromium tanning, pickling, dicarboxylic acids.

INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA TĂBĂCIRII BLĂNURIILOR DE OVINE PICLATE CU ACIZI DICARBOXILICI

REZUMAT. Lucrarea prezintă un studiu asupra performanțelor atinse la tăbăcirea cu săruri de crom a blănurilor de ovine anterior piclate cu acizi dicarboxilici. Experimentele au fost efectuate în două variante, respectiv cu bazificare la finalul tăbăcirii și cu corecție acidă înaintea dozării sărurilor bazice de crom. Cea de-a doua variantă asigură o creștere medie a temperaturii de contracție a dermei cu 30°C, în condițiile unei oferte de doar 1,2 g / L Cr₂O₃.

CUVINTE CHEIE: piei de ovine, tăbăcire în crom, piclare, acizi dicarboxilici.

L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES TECHNOLOGIQUES SUR LE TANNAGE DES FOURRURES DE MOUTONS DÉCAPÉES AVEC DES ACIDES DICARBOXYLIQUES

RESUME. L'article présente une étude sur les performances réalisées par le tannage aux sels de chrome des fourrures de moutons préalablement décapées avec des acides dicarboxyliques. Les expériences ont été effectuées en deux versions, en utilisant la basification à la fin du tannage et respectivement en utilisant la correction acide avant l'administration des sels de chrome. La deuxième version assure une augmentation moyenne de la température de rétrécissement du derme par 30°C, dans les conditions d'une offre de seulement 1,2 g / L Cr₂O₃.

MOTS CLÉS: cuirs de moutons, tannage au chrome, décapage, acides dicarboxyliques.

INTRODUCTION

Although it is not essentially different from tanning unhaired skins, fur tanning with basic complexes is done under very different technological conditions, and performances reached do not measure up to those specific to unhaired skins. The main performance criterion is shrinkage temperature at the end of the operation and, in parallel, shrinkage index of the tanned dermis [1]. Usually, obtaining shrinkage temperatures over 80-82°C for furs is not of interest. Therefore, fur dermis is tanned unsaturatedly. This fact ensures a low specific dermis mass, aimed at particularly for sheep furs, but also for some of the noble and exotic furs.

In fur tanning practice low float exhaustion is found, without exception, and important amounts of

INTRODUCERE

Deși nu se deosebește principal de tăbăcirea pieilor depărate, tăbăcirea blănurilor cu complecși bazici se realizează în condiții tehnologice mult diferite, iar performanțele atinse nu se ridică la nivelul celor specifice pieilor depărate. Principalul criteriu de performanță este temperatura de contracție atinsă la finalul operației și, în paralel, indicele de contracție al dermei tăbăcite [1]. De regulă, pentru blănuri nu interesează obținerea de temperaturi de contracție peste 80-82°C. Așadar, derma blănurilor este nesaturată tăbăcită. Acest fapt asigură o masă specifică mică a dermei, urmărindă în special pentru blănurile ovine, dar și pentru unele dintre blänurile nobile și exotice.

În practica tăbăcării blänurilor se constată, fără excepții, epuizări scăzute ale flotelor, cantități

* Correspondence to: Stelian Sergiu MAIER, "Gh. Asachi" Technical University of Iasi, 67 Dimitrie Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania, email: smaier@ch.tuiasi.ro

Cr_2O_3 are found in waters to be treated. That is why a series of technological artificial means are needed to recycle chromium salts. The most often used method is that of recycling used floats, after fresh basic salts are added to their composition. However, this method has several technical-economic disadvantages and a series of technological deficiencies, which affects the quality of tanned leathers in reused floats to a certain extent.

The literature presents multiple data regarding advanced exhaustion of tanning floats with basic chromium salts when adding dicarboxylic acids in the pickling or tanning float. This paper aims to study the possibilities of increasing the yield of using chromium tanning agents in tanning furs previously pickled using dicarboxylic acid blends.

Basically, large concentrations of chromium salts in residual tanning floats can be obtained either by increasing their retention in the dermis, under the conditions of a constant offer, or by increasing the mutual affinity of the dermis and tanning complexes, so that tanning could be carried out in diminished offers. Dicarboxylic acids may act according to the second variant. In order to test this hypothesis a CFE 2³ experimental program has been applied [2], monitoring the value of shrinkage temperature reached by leather samples previously pickled using a standard recipe, with dicarboxylic acids.

MATERIALS AND METHODS

All experiments are done on sheep fur samples, category 5, previously pickled with dicarboxylic acids using the procedure described in [3].

Since the mechanism through which dicarboxylic acids contribute to adjusting the affinity of partners in the tanning process is not completely elucidated, experimentation in two extreme variants was resorted to: (A) tanning finalized by basification; (B) acid correction of the float before dosing the basic salt. These variants cover the entire range of balance series of tanning species in a tanning process. Therefore, we consider that through the pH oscillation in the treatment float, the mutual affinity of partners (tanning agent – dermis) can be modulated mediated by dicarboxylic acids, which replaces the ignorance of mechanisms by means of which the tanning process is

importante de Cr_2O_3 regăsindu-se în apele trimise la epurare. De aceea se recurge la o serie de artificii tehnologice pentru reciclarea sărurilor de crom. Metoda cea mai des folosită este aceea a reutilizării flotelor uzate, după ce compoziția acestora este completată cu săruri bazice proaspete. Această metodă prezintă însă mai multe inconveniente tehnico-economice și o serie de deficiențe tehnologice, ceea ce afectează într-o oarecare măsură calitatea pieilor tăbăcite în flote reutilizate.

Literatura de specialitate prezintă multiple date privind epuierea avansată a flotelor de tăbăcire cu săruri bazice de crom atunci când se utilizează adaosuri de acizi dicarboxilici în flota de piclare sau în cea de tăbăcire. Prezenta lucrare își propune să studieze posibilitățile de creștere a randamentului de utilizare a tananților de crom la tăbăcirea blănurilor anterior piclate cu amestecuri de acizi dicarboxilici.

Prințipal, concentrații mici de săruri de crom în flotele reziduale de la tăbăcire se pot obține fie crescând reținerea lor în dermă, în condițiile unei oferte constante, fie mărind afinitatea reciprocă a dermei și a complecșilor tananți, astfel încât tăbăcirea să se poată realiza la oferte diminuate. Acizii dicarboxilici pot acționa conform celei de a doua variante. Pentru a verifica această ipoteză s-a aplicat un program experimental EFC 2³ [2], urmărindu-se valoarea temperaturii de contracție atinsă de probele de piele anterior piclate după o rețetă standard, cu acizi dicarboxilici.

MATERIALE ȘI METODE

Toate experimentele se realizează pe probe de piei ovine cu blană, categoria 5, anterior piclate cu acizi dicarboxilici după procedeul descris în [3].

Deoarece mecanismul prin care acizii dicarboxilici contribuie la reglarea afinității partenerilor în procesul de tăbăcire nu este deplin elucidat, s-a recurs la experimentarea în două variante extreme: (A) tăbăcirea finalizată prin bazificare; (B) corecția acidă a flotei înaintea dozării sării bazice. Aceste variante acoperă întreaga gamă a seriilor de echilibre ale speciilor tanante într-un proces de tăbăcire. De aceea, considerăm că prin jocul de pH în flota de tratare se poate modula afinitatea reciprocă a partenerilor (tanant – dermă) mediată de către acizii dicarboxilici, fapt care suplineste necunoașterea exactă a

developed, as well as the exact role of dicarboxylic acids.

Variant of Tanning with Basification

The classic influential factors in tanning have been taken into account, namely:

- $z_1 - Cr_2O_3$ offer (g / L, in relation to the float);
- z_2 – the amount of basification agent used (g / L, in relation to the float);
- z_3 – duration of treatment (hours).

The effect of these factors on two technologically measurable parameters whose meaning is related to tanning is aimed, as follows:

- y_1 – shrinkage temperature of the fur dermis at the end of tanning ($^{\circ}C$);
- y_2 – final pH of the tanning float, after basification.

A complete factorial experiment CFE 2^3 was conducted based on which information was obtained on the way and degree (extent) to which the selected factors influence the final features of tanning. The experimental matrix, the correspondence between real and encoded variables, as well as the measured factors are presented in Table 1.

Table 1: Matrix of CFE 2^3 experimental plan and values of measured factors
Tabelul 1: Matricea planului experimental EFC 2^3 și valorile mărimilor măsurate

Experiment no. Număr experiență	Encoded variables Variabile de codificare				Real variables Variabile reale				Measured responses Parametri măsuраți	
	Factors: Mărimi:				z_1 Offer, Oferta,	z_2 Amount, Cantitatea,	z_3 Duration, Durata,	y_1	y_2	
	Measuring units: Unități de măsură:				g / L Cr_2O_3	g / L $NaHCO_3$	Hours ore	T_c $^{\circ}C$	Final pH pH final	
1.	+ 1	- 1	- 1	- 1	0.3	0.0	18	68	3.9	
2.	+ 1	+ 1	- 1	- 1	1.2	0.0	18	54	4.0	
3.	+ 1	- 1	+ 1	- 1	0.3	0.9	18	66	4.1	
4.	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	1.2	0.9	18	71	4.0	
5.	+ 1	- 1	- 1	+ 1	0.3	0.0	36	67	4.0	
6.	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	1.2	0.0	36	57	3.9	
7.	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	0.3	0.9	36	68	4.3	
8.	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	1.2	0.9	36	69	3.9	

mecanismelor după care procesul de tăbăcire decurge, precum și rolul exact al acizilor dicarboxilici.

Varianta de tăbăcire cu bazificare

S-au luat în considerare factorii clasici de influență la tăbăcire, respectiv:

- z_1 – oferta de Cr_2O_3 (g / L, față de flotă);
- z_2 – cantitatea de agent de bazificare utilizată (g / L, față de flotă);
- z_3 – durata tratamentului (ore).

Se va urmări efectul acestor factori asupra a doi parametri măsurabili tehnologic și cu semnificație legată de desfășurarea tăbăcirii, respectiv:

- y_1 – temperatura de contractie a dermei blănii la finalul tăbăcirii ($^{\circ}C$);
- y_2 – pH-ul final al flotei de tăbăcire, după bazificare.

S-a optat pentru realizarea unui experiment factorial complet de tipul EFC 2^3 , în baza căruia să se obțină informații asupra modului și gradului (măsurii) în care factorii aleși influențează mărimile de final ale tăbăcirii. Matricea experimentală, corespondența între variabilele reale și cele de codificare, precum și mărimile măsurate sunt prezentate în Tabelul 1.

The eight experiments in the experimental plan were done in parallel, according to the following technological prescriptions. In order to ensure control of the float temperature throughout the tanning process, the Dose VGI 30557 stainless steel drum with jacket was used (1200 mm diameter, 500 mm width). Only the central areas of skins with furs were subjected to tanning, in order to avoid wool felting, during stirring in relatively small floats.

Standard pickling:

1000 % float, 18 20°C;

40 g / L industrial salt with pickle float density of 1.025 g / mL;

65 g / L industrial salt with pickle float density of 1.042 g / mL;

- fur skins are introduced in the thermostated float;

- 60 min. static;

5 g / L dicarboxylic acid blend dissolved in pickled float, according to [3];

- 18 hours, static;

- after removing from the float, pickled fur skins were subjected to centrifugation, then they were set to rest in pickled state, for 18 hours, laid on wooden platforms and covered with polyethylene sheets;

- the pickling float remained in the facility.

Tanning:

- over the pickling float;

- fur skins are introduced in the float and stirred for 30 minutes, for uniform rehydration;

0.3 1.2 g / L Cr_2O_3 (basic salt 33° Sch), according to the experimental plan;

- 6 hours, intermittent stirring;

- basification, if needed, according to the experimental plan;

- 2 hours, intermittent stirring;

- static until the end of the duration prescribed in the experimental plan.

At the end of each experiment, the float pH was measured and the shrinkage temperature of the tanned dermis was determined, using the mean of five such determinations (the value was rounded off to the closest whole number). Shrinkage temperature was determined using a Giuliani IG/TG device, in solution containing 110 g / L NaCl and 145 g / L glycerin. Before determination, the samples were shaved, to completely remove wool hairs.

Cele opt experiențe cuprinse în planul experimental s-au realizat în paralel, conform următoarelor prescripții tehnologice. Pentru a asigura controlul temperaturii flotei pe întreaga durată a tăbăcirii s-a lucrat în butoi Dose VGI 30557 (diametru 1200 mm, lățime 500 mm), din oțel inoxidabil, cu manta. Doar porțiunile centrale ale pieilor cu blană s-au supus tăbăcirii, pentru a evita împâslirea firelor de lână, în cursul agitării în flote relativ mici.

Piclare standard:

1000 % flotă, 18 20°C;

40 g / L sare industrială cu densitatea flotei de saramură 1.025 g / mL;

65 g / L sare industrială cu densitatea flotei de saramură 1.042 g / mL;

- pieile cu blană se introduc în flota termostatată;

- 60 min. static;

5 g / L amestec acizi dicarboxilici dizolvat în saramură, conform [3];

- 18 ore, static;

- după scoaterea din flotă, pieile cu blană piclate s-au supus centrifugării, apoi s-au menținut la odihnă în stare piclată, timp de 18 ore, întinse pe platforme din lemn și acoperite cu folie din polietilenă;

- flota de piclare s-a menținut în utilaj.

Tăbăcire:

- peste flota de piclare;

- pieile cu blană se introduc în flota din utilaj și se agită timp de 30 minute, pentru rehidratarea uniformă;

0.3 1.2 g / L Cr_2O_3 (sare bazică 33° Sch), conform planului experimental;

- 6 ore, agitare intermitentă;

- bazificare, dacă este cazul, conform planului experimental;

- 2 ore, agitare intermitentă;

- static până la încheierea duratei prescrise în planul experimental.

După încheierea fiecărui experiment, s-a măsurat pH-ul flotei și s-a determinat temperatura de contractie a dermei tăbăcite, utilizând media a cinci astfel de determinări (valoarea s-a rotunjit la întregul cel mai apropiat). Temperatura de contractie s-a determinat utilizând un aparat Giuliani IG/TG, în soluție ce conține 110 g / L NaCl și 145 g / L glicerină. Înaintea determinării, probele s-au ras, pentru îndepărtarea completă a firelor de lână.

Variant of Tanning with Acid Correction

The influential factors taken into account are:

- $z_1 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ offer (g / L, in relation to the float);
- z_2 – the amount of formic acid for acid correction (mL / L, in relation to the float);
- z_3 – duration of treatment (hours).

The effect of these factors on the same two technological parameters is aimed, as in the previous experimental variant, namely:

- y_3 – shrinkage temperature of the fur dermis at the end of tanning (°C);
- y_4 – final pH of the tanning float, when the operation is done without basification.

The mean values of these parameters before tanning are:

- shrinkage temperature of the pickled dermis: 44°C;
- float pH at the end of pickling, reached after acid correction: 3.2.

A complete factorial experiment CFE 2^3 was conducted based on which information was obtained on the way and degree (extent) to which the selected factors influence the final features of tanning. The experimental matrix, the correspondence between real and encoded variables, as well as the measured factors are presented in Table 2.

Table 2: Matrix of CFE 2^3 experimental plan and values of measured factors

Tabelul 2: Matricea planului experimental EFC 2^3 și valorile mărimilor măsurate

Experiment no. Număr experiență	Encoded variables Variabile de codificare				Real variables Variabile reale				Measured responses Parametri măsurăți	
	<i>x</i> ₀	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>z</i> ₁ Offer, Oferta, g / L Cr_2O_3	<i>z</i> ₂ Amount, Cantitatea, mL / L HCOOH	<i>z</i> ₃ Duration, Durată, Hours ore	<i>y</i> ₃ T_c °C	<i>y</i> ₄ Final pH pH_{final}	
1.	+ 1	- 1	- 1	- 1	0.3	0.0	18	79	4.9	
2.	+ 1	+ 1	- 1	- 1	1.2	0.0	18	83	4.0	
3.	+ 1	- 1	+ 1	- 1	0.3	2.0	18	70	3.7	
4.	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	1.2	2.0	18	68	3.6	
5.	+ 1	- 1	- 1	+ 1	0.3	0.0	36	73	4.3	
6.	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	1.2	0.0	36	83	4.1	
7.	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	0.3	2.0	36	68	3.7	
8.	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	1.2	2.0	36	77	3.7	

Varianta de tăbăcire cu corecție acidă

Factorii de influență luați în considerare sunt:

- z_1 – oferta de Cr_2O_3 (g / L, față de flotă);
- z_2 – cantitatea de acid formic destinată corecției acide (mL / L, față de flotă);
- z_3 – durata tratamentului (ore);

Se va urmări efectul lor asupra acelorași doi parametri tehnologici ca și în varianta experimentală anterior tratată, respectiv:

- y_3 – temperatura de contracție a dermei blănii la finalul tăbăcirii (°C);
- y_4 – pH-ul final al flotei de tăbăcire, atunci când operația se execută fără bazificare.

Valorile medii ale acestor parametri înaintea startului tăbăcirii sunt:

- temperatura de contracție a dermei piclate: 44°C;
- pH-ul flotei la finalul piclării, atins în urma corecției acide: 3.2.

S-a optat pentru realizarea unui experiment factorial complet de tipul EFC 2^3 , în baza căruia să se obțină informații asupra modului și gradului (măsurii) în care factorii aleși influențează mărimile de final ale tăbăcirii. Matricea experimentală, corespondența între variabilele reale și cele de codificare, precum și mărimile măsurate sunt prezentate în Tabelul 2.

The eight experiments in the experimental plan were done in parallel, under the same conditions as in the previous variant, according to the following technological prescriptions.

Standard pickling:

1000 % float, 18 20°C;

40 g / L industrial salt with pickle float density of 1.025 g / mL;

- fur skins are introduced in the thermostated float;

- 60 min. static;

5 g / L dicarboxylic acid blend dissolved in pickled float, according to [3];

- 18 hours, static.

Tanning:

- over the pickling float;

- acid correction: 0 – 2 mL / L formic acid according to the experimental plan;

0.3 1.2 g / L Cr_2O_3 (basic salt 33° Sch), according to the experimental plan;

- 2 hours, intermittent stirring;

- static until the end of the duration prescribed in the experimental plan.

The numeric values of obtained responses, together with the experimental matrix, have been processed using MS Excel 2007 software, based on algorithms described in [4] and [5]. Mathematical polynomial models thus obtained were statistically validated applying the student test for coefficients and the Fischer test for adequacy. Only the models which have passed the adequacy test will be further discussed.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Variant of Tanning with Basification

As a result of specific calculations, equations were obtained providing the dependence of measurable factors on the influential factors, in encoded variables. These have been statistically processed, in order to select significant factors. To obtain interpolation equations useful in practice, a return to real variables

Cele opt experiențe cuprinse în planul experimental s-au realizat în paralel, în aceleași condiții ca și în cazul variantei anterioare, conform prescripțiilor tehnologice de mai jos.

Piclare standard:

1000 % flotă, 18 20°C;

40 g / L sare industrială cu densitatea flotei de saramură 1.025 g / mL;

- pieile cu blană se introduc în flota termostatată;

- 60 min. static;

5 g / L amestec acizi dicarboxilici dizolvat în saramură, conform [3];

- 18 ore, static;

Tăbăcire:

- peste flota de piclare;

- corecție acidă: 0-2 mL / L acid formic conform planului experimental;

0,3 1,2 g / L Cr_2O_3 (sare bazică 33° Sch), conform planului experimental;

- 2 ore, agitare intermitentă;

- static până la încheierea duratei prescrise în planul experimental.

Valorile numerice ale răspunsurilor obținute, împreună cu matricea experimentală, au fost prelucrate prin utilizarea aplicației software MS Excel 2007, bazate pe algoritmi descrise în [4] și [5]. Modelele matematice de tip polinomial astfel obținute au fost validate statistic prin aplicarea testului Student pentru coeficienți și respectiv a testului Fischer pentru adevență. În continuare se vor discuta doar modelele care au trecut testul de adevență.

RESULTATE ȘI DISCUȚII

Varianta de tăbăcire cu bazificare

În urma calculelor specifice s-au obținut ecuațiile ce dău dependența mărimilor măsurabile funcție de factorii de influență, în variabile de codificare. Acestea au fost prelucrate statistic, în vederea selectării factorilor semnificativi. Pentru obținerea unor ecuații de interpolare utile în practică s-a realizat revenirea la

was done in models determined according to the CFE 2³ experiment. Results are presented in Table 4. Mathematical relations used to calculate coefficients of these models in real variables are presented below.

- The general relation of turning real variables into encoded variables is:

variabile reale în modelele determinate conform experimentului EFC 2³. Rezultatele se prezintă în Tabelul 4. Relațiile matematice utilizate pentru a calcula coeficienții acestor modele în variabilele reale sunt prezentate mai jos.

- Relația generală de transformare a variabilelor reale în variabile codificate este:

$$x_i = \frac{z_i - z_{0i}}{\frac{z_{\max} - z_{\min}}{2}} = \frac{2(z_i - z_{0i})}{z_{\max} - z_{\min}} = k \cdot z_i - k \cdot z_{0i} \quad (1)$$

where unde: $k = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_i}$

$$x_i x_j = k_i k_j z_i z_j - k_i k_j z_i z_{0j} - k_i k_j z_{0i} z_j + k_i k_j z_{0i} z_{0j}$$

$$\text{where unde: } k_i = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_i}, \quad k_j = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_j} \quad (2)$$

- Variables x_i and $x_i x_j$ in relations (1) and (2) are to be replaced in polynomial models expressed in encoded variables. To simplify calculations, Table 3 was drawn up.

- Variabilele x_i și $x_i x_j$ din relațiile (1) și (2) urmează să fie înlocuite în modelele polinomiale exprimate în variabile codificate. Pentru ușurința calculelor s-a întocmit Tabelul 3.

Table 3: Relations of returning to real variables
Tabelul 3: Relații de revenire la variabilele reale

Coefficients Coeficienti	z_1 g / mL	z_2 mL / L	z_3 hours ore
z_{\max}	1.2	0.9	36
z_{\min}	0.3	0	18
$z_0 = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$	0.75	0.45	27
$z_{\max} - z_{\min}$	0.9	0.9	18
$k = \frac{2}{z_{\max} - z_{\min}}$	2.22	2.22	0.11

Table 4: Equations established according to the experimental plan for the variant with basification
 Tabelul 4: Ecuațiile stabilite conform planului experimental pentru varianta cu bazificare

Initial equations, in encoded variables, x_i <i>Ecuațiile inițiale în variabile de codificare, x_i</i>	
$y_1 = 63,75 - x_1 + 4,75x_2 - x_3 + 1,25x_1x_2 + 2,5x_1x_3 + x_2x_3 - 2,25x_1x_2x_3$ $y_2 = 4,0125 - 0,0125x_1 + 0,062x_2 + 0,0125x_3 - 0,0625x_1x_2 - 0,625x_1x_3 + 0,0125x_2x_3 + 0,0375x_1x_2x_3$	(3)
Interpolation equations in real variables, z_i (influential factors) <i>Ecuațiile de interpolare în variabile reale, z_i (făctori de influență)</i>	
$y_1 = 81,024 - 36,672z_1 - 38,52z_2 - 0,463z_3 + 39,506z_1z_2 + 1,17z_1z_3 + 1,17z_2z_3 - 1,234z_1z_2z_3$ $y_2 = 261,36 + 62,233z_1 + 1,924z_2 + 47,3z_3 - 1,975z_1z_2 - 69,13z_1z_3 - 0,987z_2z_3 + 1,64z_1z_2z_3$	(4)

To facilitate interpretations of experimental variable influences on measured responses, models validated into real variables are graphically represented in Figures 1 and 2. Curve groups resulted are similar to those expressed in encoded variables, and therefore, result discussion can be done based on simpler polynomial models, in encoded variables.

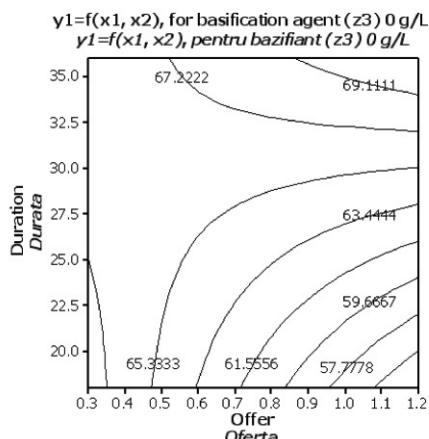


Figure 1. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with basification, $y_1 = f(z_1, z_2)$

Figura 1. Variația temperaturii de contractie în funcție de condițiile de lucru la tăbăcire, varianta cu bazificare, $y_1 = f(z_1, z_2)$

(1) – The factor with the most significant influence on increasing the shrinkage temperature in tanning furs previously pickled using dicarboxylic acids is the duration of the process, given that towards the end of the operation a basification with sodium bicarbonate is applied.

Pentru a ușura interpretarea influențelor variabilelor experimentale asupra răspunsurilor măsurate, modelele validate în variabile reale sunt reprezentate grafic în Figurile 1 și 2. Familiile de curbe rezultate sunt similare cu cele exprimate în variabile de codificare și, prin urmare, discutarea rezultatelor se poate face pe baza modelelor polinomiale mai simple, în variabile de codificare.

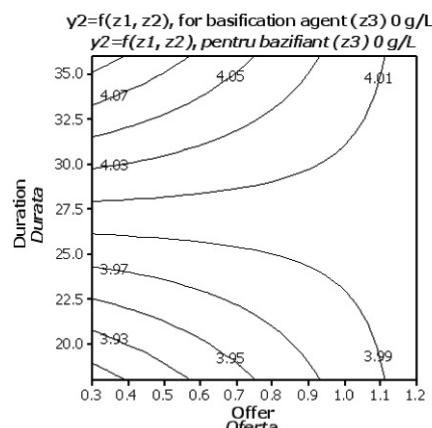


Figure 2. Variation of final pH depending on working conditions in tanning, variant with basification, $y_2 = f(z_1, z_2)$

Figura 2. Variația pH-ului final în funcție de condițiile de lucru la tăbăcire, varianta cu bazificare, $y_2 = f(z_1, z_2)$

(1) – Factorul cu cea mai semnificativă influență asupra creșterii temperaturii de contractie la tăbăcirea blănurilor anterior piclate cu acizi dicarboxilici este durata procesului, în condițiile în care către finele operație se aplică o bazificare cu bicarbonat de sodiu.

(2) – Due to the relatively high pH at which tanning starts (in the pickling float), a series of processes are promoted, leading to the aggregation of tanning complexes, to the increase of their molecular volume and the increase of their affinity to the protein substrate. Consequently, tanning will take place quickly and superficially; large amounts of chromium complexes are deposited in the outer layers of the dermis, which will block the diffusion in depth of the section. This effect is highlighted in the mathematical model obtained through the fact that factors 1 and 3 (Cr_2O_3 offer, and the basification agent offer respectively), negatively influence the increase of shrinkage temperature through tanning.

(3) – The way in which selected factors influence the final pH of the tanning float is framed within the general context of influences to tanning.

(4) – Increasing the basic salt offer, it leads to the development of a corresponding acidity amount in the float, due to the hydrolysis processes that the chromium complexes undergo on dilution. This is transposed by the negative sign of the x_1 term coefficient.

Variant of Tanning with Acid Correction

Results obtained after modeling are presented in Table 6. Mathematical relations used to calculate coefficients of these models in real variables are those given in equations (1) and (2). Variables x_i and x_{ij} in those equations are to be replaced in the polynomial models expressed in encoded variables. To simplify calculations, Table 5 was drawn up.

Table 5: Relations of returning to real variables
Tabelul 5: Relații de revenire la variabilele reale

Coefficients <i>Coeficienti</i>	z_1 g / mL	z_2 mL / L	z_3 hours <i>ore</i>
z_{\max}	1.2	2	36
z_{\min}	0.3	0	18
$z_0 = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$	0.75	1	27
$z_{\max} - z_{\min}$	0.9	2	18
$k = \frac{2}{z_{\max} - z_{\min}}$	2.22	1	0.11

(2) – Datorită pH-ului relativ ridicat la care se începe tăbăcirea (în flota de piclare), sunt promovate o serie de procese ce duc la agregarea prin olificare a complecșilor tananți, la creșterea volumului lor molecular și la mărirea afinității lor față de substratul proteic. În consecință tăbăcirea va avea loc rapid și doar superficial, în straturile exterioare ale dermei depunându-se cantități mari de complecși de crom, care vor bloca difuzia în profunzimea secțiunii. Acest efect este evidențiat în modelul matematic obținut prin aceea că factorii 1 și 3 (oferta de Cr_2O_3 , respectiv oferta de agent de bazificare) influențează negativ creșterea temperaturii de contracție prin tăbăcire.

(3) – Modul în care factorii aleși influențează pH-ul final al flotei de tăbăcire se înscrie în contextul general al influențelor la tăbăcire.

(4) – Crescând oferta de sare bazică, aceasta conduce la dezvoltarea în flotă a unei cantități de aciditate corespunzătoare, datorată proceselor de hidroliză pe care complecșii de crom le suferă la diluare. Acest fapt se traduce prin semnul negativ al coeficientului termenului x_1 .

Varianta de tăbăcire cu corecție acidă

Rezultatele obținute în urma modelării se prezintă în Tabelul 6. Relațiile matematice utilizate pentru a calcula coeficienții acestor modele în variabilele reale sunt cele redate în relațiile (1) și (2). Variabilele x_i și x_{ij} din respectivele relații urmează să fie înlocuite în modelele polinomiale exprimate în variabile codificate. Pentru ușurința calculelor s-a întocmit Tabelul 5.

Table 6: Equations established according to the experimental plan for the variant with acid correction
 Tabelul 6: Ecuatiile stabilite conform planului experimental pentru varianta cu corectie acidă

Initial equations in encoded variables, x_i <i>Ecuatiile initiale în variabile de codificare, x_i</i>	
$y_3 = 75,125 + 2,625x_1 - 4,375x_2 + 0,125x_3 - 0,875x_1x_2 + 2,12x_1x_3 + 1,625x_2x_3 + 0,625x_1x_2x_3$ $y_4 = 4,0 - 0,15x_1 - 0,325x_2 - 0,05x_3 + 0,125x_1x_2 + 0,1x_1x_3 + 0,075x_2x_3 - 0,075x_1x_2x_3$	(5)
Interpolation equations in real variables, z_i (influential factors) <i>Ecuatiile de interpolare în variabile reale, z_i (factori de influență)</i>	
$y_3 = 88,079 - 0,28z_1 - 4,66z_2 - 0,44z_3 - 6,11z_1z_2 + 0,37z_1z_3 + 0,065z_2z_3 + 0,16z_1z_2z_3$ $y_4 = 6,017 - 1,772z_1 - 1,118z_2 - 0,045z_3 + 0,77z_1z_2 + 0,0062z_1z_3 + 0,21z_2z_3 - 0,018z_1z_2z_3$	(6)

To facilitate interpretations of experimental variable influences on measured responses, models validated into real variables are graphically represented in Figures 3, 4, 5 and 6. Curve groups resulted are similar to those expressed in encoded variables, and therefore, result discussion can be done based on simpler polynomial models, in encoded variables.

Pentru a ușura interpretarea influențelor variabilelor experimentale asupra răspunsurilor măsurate, modelele validate, în variabile reale, sunt reprezentate grafic în Figurile 3, 4, 5 și 6. Familiile de curbe rezultate sunt similare cu cele exprimate în variabile de codificare și, prin urmare, discutarea rezultatelor se poate face pe baza modelelor polinomiale mai simple, în variabile de codificare.

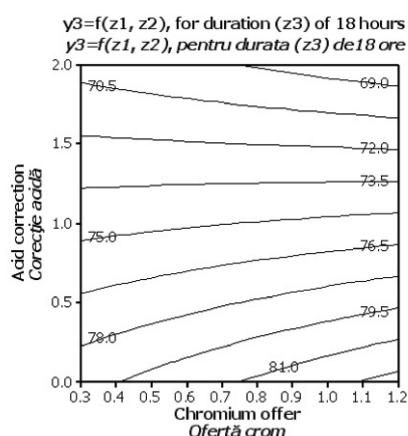


Figure 3. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_3 = f(z_1, z_2)$

Figura 3. Variația temperaturii de contractie în funcție de condițiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecție acidă, $y_3 = f(z_1, z_2)$

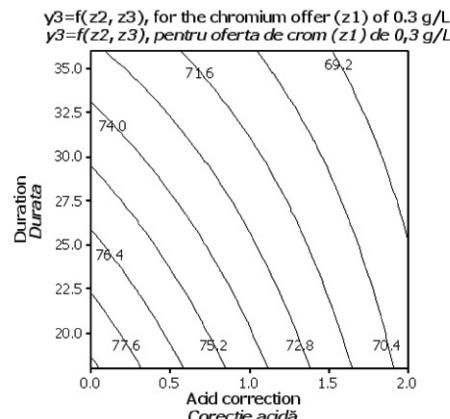


Figure 4. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_3 = f(z_2, z_3)$

Figura 4. Variația temperaturii de contractie în funcție de condițiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecție acidă, $y_3 = f(z_2, z_3)$

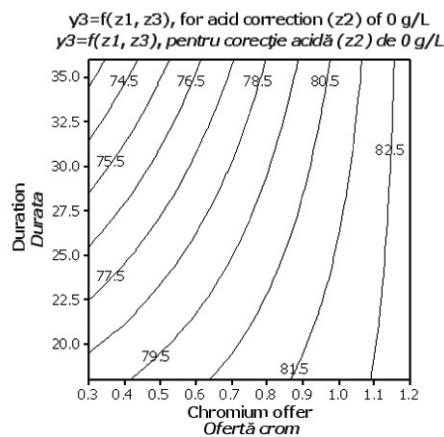


Figure 5. Variation of shrinkage temperature depending on the working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_3 = f(z_1, z_3)$

Figura 5. Variația temperaturii de contracție în funcție de condițiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecție acidă, $y_3 = f(z_1, z_3)$

(1) – The factor with the most significant influence on increasing the shrinkage temperature in tanning with acid correction of the float is the tanning agent offer.

(2) – Since acid correction prevents the phenomena of aggregation, and therefore, those of increasing the affinity of chromium complexes to the dermis, this factor will have a negative influence on increasing the shrinkage temperature in tanning, in the intervals when tests were done.

(3) – It is found that the duration of the tanning operation has an insignificant influence on the final pH value in tanning, under the technological working conditions.

(4) – The influence of the tanning agent offer and the influence of acid correction are the expected ones.

CONCLUSIONS

Starting from a mean value of about 44°C of the shrinkage temperature of fur dermis pickled using dicarboxylic acids, through tanning with chromium salts, an increase of approximately 20–25°C is obtained in the variant with basification and of 30°C respectively, in the variant with acid correction. However, these values result at low tanning agent offers compared to

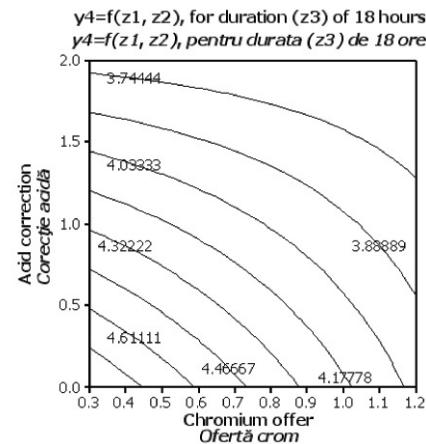


Figure 6. Variation of final pH depending on working conditions in tanning, variant with acid correction, $y_4 = f(z_1, z_2)$

Figura 6. Variația pH-ului final în funcție de condițiile de lucru la tăbăcire, varianta cu corecție acidă, $y_4 = f(z_1, z_2)$

(1) – Factorul cu cea mai mare influență asupra creșterii temperaturii de contracție la tăbăcirea cu corecție acidă a flotei este oferta de agent tanant.

(2) – Deoarece prin corecția acidă se preîntâmpină fenomenele de agregare prin olificare, și deci de creștere a afinității complexelor de crom față de dermă, acest factor va avea o influență negativă asupra creșterii temperaturii de contracție la tăbăcire, în intervalele de timp în care s-au efectuat încercările.

(3) – Se constată că durata operației de tăbăcire are o influență nesemnificativă asupra valorii pH-ului final la tăbăcire, în condițiile tehnologice în care s-a lucrat.

(4) – Influența ofertei de agent tanant și influența corecției acide sunt cele logic așteptate.

CONCLUZII

Pornind de la o valoare medie de circa 44°C a temperaturii de contracție a dermei blănurilor piclate cu acizi dicarboxilici, prin tăbăcirea cu săruri de crom se obține un spor de circa 20–25°C în varianta cu bazificare și respectiv de circa 30°C, în varianta cu corecție acidă. Aceste valori rezultă însă la oferte mici de agent tanant comparativ cu acelea utilizate curent în practică

those currently used in technological practice, namely of maximum 1.2 g / L, compared to 2.0 – 2.5 g / L of classic industrial recipes.

A more significant increase of the recovering capacity of the shrinkage temperature is recorded in the case of tanning treatment with acid correction of the float pH. This is due to diffusion improvement, and very likely, to the improvement of tanning agent distribution in fur section.

In the context of acid correction (with formic acid), basically the whole amount of dicarboxylic acids in the tanning float and in the dermis section will be found in undissociated state. In this state, the molecule of dicarboxylic acids has very high complexing affinity compared to trivalent chromium complexes, penetrating inside and serving as binder. Thus, their reactivity and even the character of cationic chromium complexes are modified, which is favourable to a yield increase of the binding in the dermis and to the float exhaustion implicitly.

Thus, compared to basification, the acid correction of the final pickling float with dicarboxylic acids, before dosing chromium tanning salts, is capable of leading to much improved technological and economic effects.

Acknowledgements

This paper was elaborated within PNCDI II, INNOVATION Program, Contract no. 272 E (EUREKA), entitled „Innovative and Advanced Technologies on the Efficient Use of Chemical Products for Fur Processing”.

REFERENCES

1. Cuq, M.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.
2. Box, G.E.P., Draper, N.R., Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses, 2nd Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2007**, 92-118.
3. Maier, S.S., Deselnicu, V., Maier, V., Niculescu, O., “The Influence of some Technological Parameters on the Pickling of Sheepskins Using Dicarboxylic Acids”, *Leather and Footwear Journal*, **2010**, 10(3), 13.
4. Verschuuren, G.M., Excel 2007 for Scientists and Engineers, 2nd Edition, Holy Macro Books, Uniontown, Ohio, **2008**, 138-144, 167-170, 242-247.
5. Deming, S.N., Morgan, S.L., Experimental Design. A Chemometric Approach, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, **1987**, 87-100, 135-156, 181-221.

tehnologică, respectiv de maximum 1,2 g / L, față de cele 2,0-2,5 g / L din rețetele industriale clasice.

O creștere mai importantă a capacitatei de recuperare a temperaturii de contracție se înregistrează în cazul tratamentului de tăbăcire cu corecție acidă a pH-ului flotei. Aceasta se datorează îmbunătățirii difuziei și, foarte probabil, îmbunătățirii repartiției agentului tanant în secțiunea blănurilor.

În contextul corecției acide (cu acid formic), practic întreaga cantitate de acizi dicarboxilici prezenti în flota de tăbăcire și în secțiunea dermei se vor găsi în stare nedisociată. În această stare, molecula acizilor dicarboxilici are o foarte mare afinitate de complexare față de complecții de crom trivalent, pătrunzând în sfera interioară și funcționând drept liganzi. Astfel, reactivitatea lor și chiar caracterul complecșilor cationici de crom se modifică, fapt favorabil unei creșteri a randamentului de legare în dermă și implicit, epuizării flotei.

Așadar, comparativ cu bazificarea, măsura de corecție acidă a flotei finale de piclare cu acizi dicarboxilici, înaintea dozării sărurilor tanante de crom, este capabilă de a conduce la efecte tehnologice și economice multîmbunătățite.

Mențiune

Această lucrare a fost elaborată în cadrul PNCDI II, Programul INOVARE, Contract nr. 272 E (EUREKA), cu titlul „Tehnologii inovative și avansate privind utilizarea eficientă a produselor chimice pentru prelucrarea blănurilor”.