

EFFECT OF GALLIC ACID CONTENT ON TANNIN-TITANIUM (III) COMBINATION TANNING

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE ACID GALIC ASUPRA TĂBĂCIRII COMBinate TANIN-TITAN (III)

Bo TENG^{1,2}, Xiaoyun JIAN^{1,2}, Wuyong CHEN^{1,2*}

¹ Key Laboratory for Leather Chemistry Engineering of the Education Ministry, Sichuan University, 610065, Chengdu, China

² National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, 610065, Chengdu, China, email: wuyong.chen@163.com

EFFECT OF GALLIC ACID CONTENT ON TANNIN-TITANIUM (III) COMBINATION TANNING

ABSTRACT. The combination tanning using titanium (III) and hydrolysable tannin extracts was reported as a better tanning to improve the properties of leather than condensed ones. One of the most obvious differences between these tannin extracts was the gallic acid content. To clarify the effect of this reactive structure on tannin-Ti (III) combination tanning, Acacia Mangium tannin extract (no gallic acid), Orange Oil tannin extract (25% gallic acid) and Strawberry Tree tannin extract (40% gallic acid) were selected for tannin-Ti (III) complex and tanning experiments. The quantity of precipitation, pH of complexation system and shrinkage temperature were used as main evaluation factors of this investigation. Under different temperature and pH conditions with different dosages of tannin extracts and Ti (III) agent, their complex ability and tanning ability were studied respectively. The results show that: the gallic acid in tannin extracts could improve its complex ability with Ti (III) under different temperature and pH conditions; the tannin extracts with more gallic acid showed higher effective complexation index, and better reactivity to complex with Ti (III). So, higher thermal stability was obtained with less tanning agent; under tanning condition, the more the gallic acid content in tannin extracts, the higher the thermal stability of leather presented. This research could provide a reference for the Ti (III) - vegetable extracts combination tanning.

KEY WORDS: gallic acid, tannin extract, combination tanning

INFLUENȚA CONȚINUTULUI DE ACID GALIC ASUPRA TĂBĂCIRII COMBinate TANIN-TITAN (III)

REZUMAT. S-a relatat că tăbăcirea combinată folosind titan (III) și extracte tanante hidrolizabile de tanin este mai bună decât cele condensate pentru îmbunătățirea proprietăților pielii. Una dintre cele mai evidente diferențe dintre aceste extracte tanante este conținutul de acid galic. Pentru a clarifica influența acestei structuri reactive asupra tăbăcirii combinate tanin-Ti (III), s-au selectat extracte tanante din Acacia Mangium (fără acid galic), ulei de portocale (25% acid galic) și arbut (40% acid galic) pentru experimente de complexare și tăbăcire cu tanin-Ti (III). Principalii factori de evaluare în cadrul acestei investigații au fost cantitatea de precipitat, pH-ul sistemului de complexare și temperatura de contracție. În condiții de temperatură și valori pH diferite, cu doze diferite de extracte tanante și de agent Ti (III), s-a studiat capacitatea lor de complexare și cea de tăbăcire. Rezultatele arată că: acidul galic din extractele tanante poate îmbunătăți capacitatea de complexare cu Ti (III) în condiții de temperatură și valori pH diferite; extractele tanante cu o cantitate mai mare de acid galic au prezentat un indice de complexare mai eficient și o reactivitate mai bună la complexarea cu Ti (III). Așadar, s-a obținut o stabilitate termică mai mare cu mai puțin agent tanant; în condiții de tăbăcire, cu cât mai mare a fost conținutul de acid galic din extractele tanante, cu atât mai mare a fost stabilitatea termică a pielilor. Această cercetare ar putea oferi o referință pentru tăbăcirea combinată Ti (III) - extracte vegetale.

CUVINTE CHEIE: acid galic, extract tanant, tăbăcire combinată

L'INFLUENCE DU CONTENU D'ACIDE GALLIQUE SUR LE TANNAGE COMBINÉ TANIN-TITANE (III)

RÉSUMÉ. Le tannage combiné à l'aide de titane (III) et extraits de tanin hydrolysables a été signalé comme un tannage mieux que les tannages condensés pour améliorer les propriétés du cuir. L'une des différences les plus évidentes entre ces extraits de tanins a été la teneur en acide gallique. Pour clarifier l'effet de cette structure réactive sur le tannage combiné tanin-Ti (III), on a sélectionné d'extraits des tanins Acacia mangium (pas d'acide gallique), huile d'orange (25% d'acide gallique) et arbousier (40% d'acide gallique) pour des expériences de complexation et tannage à l'aide de tanin-Ti (III). La quantité de précipités, le pH du système de complexation et la température de rétrécissement ont été utilisés comme facteurs d'évaluation principaux de cette enquête. Sous différentes températures et conditions de pH avec différentes doses d'extraits de tanin et de Ti (III), on a étudié leur capacité de complexation et de tannage. Les résultats montrent que: l'acide gallique dans les extraits de tanin peut améliorer la capacité de complexation avec Ti (III) dans de conditions différentes de température et de pH; les extraits de tanin avec plus d'acide gallique ont montré un indice de complexation plus efficace et une meilleure réactivité pour la complexation avec Ti (III). Ainsi, la stabilité thermique plus élevée a été obtenue avec moins d'agent de tannage; dans les conditions de tannage, le plus élevé a été le contenu de l'acide gallique des extraits de tanin, le plus élevée a été la stabilité thermique des peaux. Cette recherche pourrait fournir une référence pour le tannage combiné Ti (III) - extraits végétaux.

MOTS CLÉS: acide gallique, extrait de tanin, tannage combiné

* Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, 610065, Chengdu, China, email: wuyong.chen@163.com

INTRODUCTION

In order to reduce the consumption of chrome tanning agent, as well as to reduce the pollution in tanning industry, various agents and tanning methods were tried for leather making, and replacing traditional leather process. But only the metal salt-vegetable tannin combination methods were reported as practical to manufacture leathers with 'chrome-like' properties [1]. Mimosa tannin extract, Quebracho tannin extract, Larch tannin extract, Myrobalan tannin extract and titanium (III) sulfate were used as the combination tanning agent by A. D. Covington, and leathers with high thermal stability were also obtained after treatment using this method [2]. What is interesting is that, compared with condensed tannins, leathers with higher shrinkage temperatures were all produced by hydrolysable tannins in this combination tanning system. As we know, content of gallic acid group was considered the most obvious structural difference between hydrolysable and condensed tannins. In addition, these gallic acid groups were also regarded as the important factor for the formation and stabilization of tannin-metal complexes. But study on the effect of gallic acid content on tannin-Ti (III) combination tanning ability has not yet been reported. So Strawberry Tree tannin extracts (40% gallic acid), Orange Oil tannin extracts (25% gallic acid) and Acacia Mangium tannin extracts (no gallic acid) (Figure 1) [3] were selected for combination tanning experiment and complex experiment with Ti (III) respectively, to study the effects of these structural differences on their complex and combination tanning ability and provide a valuable reference for the Ti (III) - vegetable extracts combination tanning methods.

INTRODUCERE

Pentru a reduce consumul de agent tanant pe bază de crom, precum și poluarea din industria de tăbăcire, s-au testat diverși agenți și metode de tăbăcire pentru înlocuirea procesului tradițional de fabricare a pielii. Însă doar metodele de tăbăcire combinată cu săruri de metal și taninuri vegetale au fost considerate practice pentru fabricarea pieilor cu proprietăți asemănătoare celor tăbăcite cu crom [1]. A. D. Covington a utilizat ca agenți tananți combinați extracte de mimosa, quebracho, larice, Terminalia chebula și sulfat de titan (III), obținându-se piei cu stabilitate termică mare după tratamentul cu această metodă [2]. Este interesant că, în comparație cu taninurile condensate, la utilizarea acestui sistem de tăbăcire combinată cu taninuri hidrolizabile s-au obținut piei cu temperaturi de contracție mai mari. După cum se știe, cea mai vizibilă diferență structurală dintre taninurile hidrolizabile și cele condensate o reprezintă conținutul de acid galic. În plus, aceste grupări ale acidului galic au fost considerate un factor important pentru formarea și stabilizarea complexelor tanin-metal. Însă până acum nu s-au raportat studii cu privire la influența conținutului de acid galic asupra tăbăcirii combinate tanin-Ti (III). Așadar, s-au selectat extracte tanante din arbut (40% acid galic), ulei de portocale (25% acid galic) și Acacia Mangium (fără acid galic) (Figura 1) [3] pentru experimentele de complexare și tăbăcire cu Ti (III), în vederea studierii influenței acestor diferențe structurale asupra capacității de complexare și tăbăcire, oferind în acest fel o referință de valoare pentru metodele de tăbăcire combinată Ti (III) - extracte vegetale.

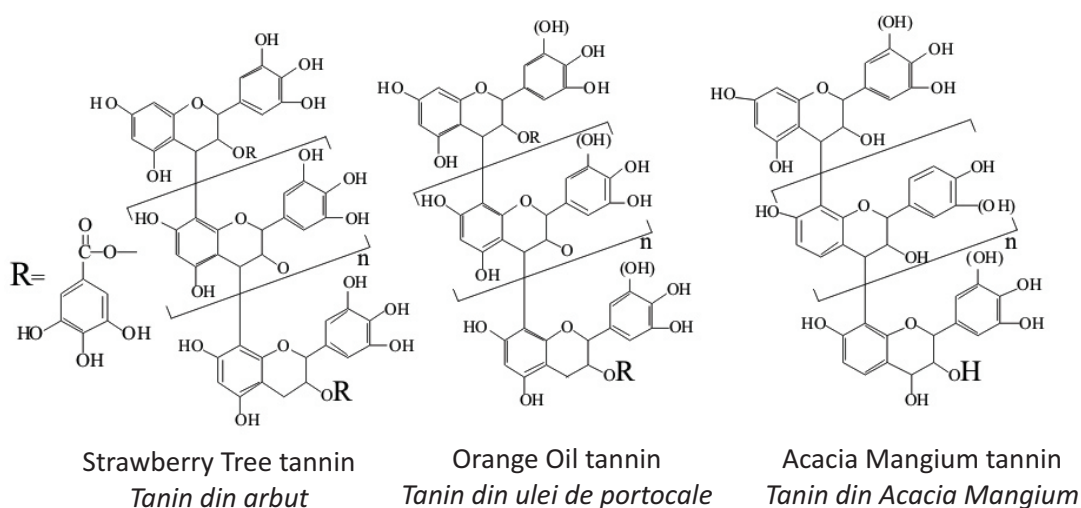


Figure 1. The structural characteristics of tannins [3]
 Figura 1. Caracteristicile structurale ale taninurilor [3]

EXPERIMENTAL

Materials

Acacia Mangium tannin extract (68.12% tannins), Orange Oil tannin extract (66.25% tannins), Strawberry tree tannin extract (65.33% tannins) contain equivalent sediment and were obtained from Baise tannin extracts factory; all the chemicals used in complex experiment were analytical grade, other chemicals used in tanning experiment were commercial grade. Cowhides were sourced from Chengdu as raw materials, after treatment by conventional liming, deliming and bating processes, pH was then adjusted to 5.0, the hide was used for tanning experiment. Tannin extracts solution with concentration of 0.02 g/ml was adjusted to pH 4.0 with sulfuric acid. Titanium (III) sulfate was also diluted in a concentration of 0.01 g/ml, and the pH was adjusted to 1.0 with sulfuric acid, the Ti (III) and tannin extracts solutions for complex experiments were prepared.

Complex at Different Temperature

Mixtures containing 10 ml Ti (III) and 5 ml tannin extract were diluted to 30 ml with deionized water, and then kept in different temperature conditions as 20, 30, 40, 50 and 60°C for 2 hr respectively. After being

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Extractele de tanin din Acacia Mangium (68,12% tanin), ulei de portocale (66,25% tanin) și arbut (65,33% tanin) conțin cantități echivalente de sedimente și au fost obținute de la fabrica de extracțe tanante Baise; toate substanțele chimice utilizate la experimentele de complexare au fost de calitate analitică, iar celelalte substanțe utilizate la experimentele de tăbăcire au fost de calitate comercială. Pieile bovine au provenit din Chengdu ca materie primă; după tratamentul cu procesele convenționale de cenușărire, decalcifiere și sămăluire, pH-ul a fost reglat la 5,0 și pieile au fost utilizate la experimentele de tăbăcire. Soluția de extracțe tanante cu concentrația de 0,02 g/ml a fost adusă la un pH de 4,0 cu acid sulfuric. Sulfatul de titan (III) a fost diluat în concentrație de 0,01 g/ml, iar pH-ul a fost reglat la 1,0 cu acid sulfuric; s-au pregătit soluțiile de Ti (III) și extracțe tanante pentru experimentele de complexare.

Complexare la temperaturi diferite

Amestecurile conținând 10 ml Ti (III) și 5 ml extract tanant au fost diluate la 30 ml cu apă deionizată, apoi s-au păstrat în condiții diferite de temperatură, la 20, 30, 40, 50 și 60°C timp de 2 h. După centrifugare timp de

centrifuged for 0.5 h with 2k r/min rotating speed, the precipitations were dried at 120°C.

Complex at Different Tannin Extracts-Ti (III) Mass Ratios

Mixtures containing 10 ml Ti (III), and tannin extract solutions with volume of 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 ml (mass ratio ranged from 0 to 5.2 with step as 0.4) were added respectively, and diluted to 30 ml with deionized water. After heating at 40°C for 2 hr, the pH of mixtures was measured and centrifuged for 0.5 hr with 2k r/min rotating speed, and then the precipitation was dried at 120°C.

Tanning with Different Dosage of Tannin Extracts

Matched pieces of bated hide were taken from the back and flank areas. The chemicals used in the following procedure were based on the weight of the bated hide. Tannin extracts at concentrations of 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19 and 20% with 50% float were added into drums, rotated at 30°C for 48 hr at rotation speed of 15 r/min. After ascertaining complete penetration of tannin extract, the leather was washed for 5 min, then underwent 2.5% Ti (III) treatment for 4 hr. The leather was neutralized to pH 4.0, and temperature was raised to 50°C for another hour. Then the shrinkage temperature of leather was measured using a shrinkage tester.

Other pieces of bated hide were taken and treated with 20% tannin extracts with 50% float, rotated for 48 hr with rotation speed of 15 r/min at 30°C. Samples were washed for 5 min, then 0.5, 1.0, 1.5, 1.7, 1.9, 2.1, 2.3 and 2.5% Ti (III) with 50% float was added and treated for 4 hr. Samples were neutralized to pH 4.0, followed by rotation for another hour at 50°C. Then the shrinkage temperature of tanned leather was tested.

Complex under Different pH

Samples were composed of 10 ml Ti (III) and 5 ml tannin extract solution, and then neutralized to a serious pH by NaOH with concentration of 1 mol/L. After dilution to 30 ml with deionized water, the samples were placed under 40°C conditions for 2 hr, and then centrifuged for 0.5 hr with 2k r/min rotating

0,5 h cu viteză de rotație de 2000 r/min, precipitatele au fost uscate la 120°C.

Complexare la diferite raporturi de masă ale sistemului extract tanant-Ti (III)

Amestecurile conținând 10 ml Ti (III) și soluții de extract tanant cu volum de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 ml (raportul de masă a variat de la 0 la 5,2 cu o măsură de 0,4) s-au adăugat și s-au diluat la 30 ml cu apă deionizată. După încălzire la 40°C timp de 2 h, s-a măsurat pH-ul amestecurilor și s-au centrifugat timp de 0.5 h cu o viteză de rotație de 2000 r/min, apoi precipitatul a fost uscat la 120°C.

Tăbăcire cu diferite doze de extracte tanante

S-au prelevat probe identice din pielea sămăluită, de pe spate și din lateral. Substanțele chimice utilizate la operațiunile următoare au fost raportate la greutatea pielii sămăluite. Extractele tanante în concentrații de 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19 și 20% s-au adăugat în butoaie cu flotă de 50%, efectuându-se rotații cu viteza de 15 r/min la 30°C timp de 48 de ore. După verificarea penetrării complete a extractului tanant, pielea a fost spălată timp de 5 min, apoi a fost supusă unui tratament cu 2,5% Ti (III) timp de 4 h. Valoarea pH-ului pielii a fost adusă la 4,0 și s-a crescut temperatura la 50°C timp de încă o oră. Apoi s-a determinat temperatura de contracție a pielii utilizând un dispozitiv de testare a contracției.

S-au prelevat alte probe din pielea sămăluită și s-au tratat cu 20% extracte tanant în flotă de 50%, efectuându-se rotații cu viteza de 15 r/min la 30°C timp de 48 de ore. Probele au fost spălate timp de 5 min, apoi au fost supuse unui tratament cu Ti (III) în concentrație de 0,5, 1,0, 1,5, 1,7, 1,9, 2,1, 2,3 și 2,5% în flotă de 50% timp de 4 h. Probele au fost aduse la pH 4,0 efectuându-se rotații la 50°C timp de încă o oră. Apoi s-a determinat temperatura de contracție a pieilor tăbăcite.

Complexare la diferite valori de pH

Probele au fost constituite din 10 ml Ti (III) și 5 ml soluție de extract tanant; au fost neutralizate la o serie de pH cu NaOH în concentrație de 1 mol/L. După diluare la 30 ml cu apă deionizată, probele au fost păstrate la temperatură de 40°C timp de 2 h, apoi au fost centrifugate timp de 0,5 h cu viteza de rotație de 2000

speed. Afterwards, the precipitation was dried at 120°C and weighted.

Neutralized to Different pH

Bated hides were taken, 20% tannin extract with 50% float were added. After treatment for 48 hr at a rotation speed of 15 r/min, leathers were washed for 10 min and 2.5% Ti (III) was added and hides were rotated for another 4 hr. While pH was adjusted to a serious value with NaHCO_3 , temperature was raised to 50°C for 1 hr, and shrinkage temperature was tested.

Tanning under Optimum Conditions

Matched pieces of bated hide were tanned under optimum conditions (Table 1). Shrinkage temperature, tensile strength and tear strength of the tanned leather were tested according to QB/T2713-2005, QB/T2710-2005 and QB/T2711-2005 standard procedures [4-6]. Each value reported is an average of four (2 along the backbone, 2 across the backbone) experiments.

r/min. După aceea, precipitatul a fost uscat la 120°C și cântărit.

Neutralizare la pH

S-a adăugat 20% extract tanant la pieile sămăluite, în flotă de 50%. După tratament timp de 48 h la o viteză de rotație de 15 r/min, pieile au fost spălate timp de 10 min și s-a adăugat 2,5% Ti (III) efectuându-se rotații timp de încă 4 h. S-a reglat pH-ul seriei cu NaHCO_3 , s-a crescut temperatura la 50°C timp de 1 h și s-a determinat temperatura de contracție.

Tăbăcire în condiții optime

Probele identice de piele samaluita au fost tabacite în conditii optime (Tabelul 1). S-au determinat temperatura de contractie, rezistenta la rupere si rezistenta la sfâsiere a pieilor tabacite, conform procedurilor standard QB/T2713-2005, QB/T2710-2005 si QB/T2711-2005 [4-6]. Fiecare valoare raportata reprezinta media a patru experimente (2 de-a lungul sirei spinarii, 2 perpendicular pe sira spinarii).

Table 1: Optimum condition of tannin-Ti (III) combination tanning
Tabelul 1: Condițiile optime pentru tăbăcirea combinată tanin-Ti (III)

Process/Sample <i>Proces/Probă</i>	Sample 1 <i>Proba 1</i>	Sample 2 <i>Proba 2</i>	Sample 3 <i>Proba 3</i>
Tanning <i>Tăbăcire</i>	Acacia Mangium (16%) <i>Acacia Mangium (16%)</i>	Orange Oil (17%) <i>Ulei de portocale (17%)</i>	Strawberry tree (19%) <i>Arbut (19%)</i>
30°C, run for 48 hr <i>30°C, timp de 48 h</i>			
Retanning <i>Retăbăcire</i>	Ti(III) 1.7%	Ti(III) 1.9%	Ti(III) 2.3%
Adjusted to pH 4.5, run for 1 hr at 50°C <i>Reglarea pH-ului la 4,5, timp de 1 h la 50°C</i>			

RESULTS AND DISCUSSIONS

Effect of Temperature on Complexation

Figure 2 shows the precipitation of tannin-Ti (III) reactions as a function of temperature (20 to 60°C). The amount of precipitation increased with temperature rising, obviously. Furthermore, under any temperature conditions, the greatest amount of precipitation were

REZULTATE SI DISCUTII

Influenta temperaturii asupra complexarii

Figura 2 prezinta reactiile de precipitare ale complexului tanin-Ti (III) în functie de temperatura (de la 20 la 60°C). Cantitatea de precipitat a crescut, evident, odata cu cresterea temperaturii. Mai mult decât atât, în orice conditii de temperatura, cea mai mare cantitate de precipitat a rezultat din reactiile de

produced by complex reactions between Strawberry tree tannin extracts (containing 40% gallic acid) and Ti (III), as Acacia Mangium tannin extract (no gallic acid) showed the lowest value. These results indicated that, like the phenomenon of other tannin-metal complex reactions [7], tannin-Ti (III) complex reactions were influenced by both heating process and tannin extract species.

Basic structural unit of these tannin extracts was flavan-3-ol, reacted with metal ions through adjacent phenolic hydroxyl groups on B ring [8], as well as formed stable chelates (Figure 3). Gallic acid group reacted with metal ions through hydroxyls on pyrogallol structure; in addition, the reaction ability was also enhanced by electron attraction effect of gallic acid structure. Compared with flavan-3-ol units, gallic acid was easier to react with Ti (III). Therefore, with temperature from 20 to 60°C, gallic acid in tannins improved its complex ability with Ti (III). So, more precipitation was generated.

complexare dintre extractele tanante din arbut (continând 40% acid galic) si Ti (III), iar extractul tanant din Acacia Mangium (fara acid galic) a prezentat cea mai scazuta valoare. Aceste rezultate au indicat faptul ca, precum si în cazul altor reactii de complexare dintre alte extracte tanante-metale [7], reactiile de complexare tanin-Ti (III) au fost influentate atât de procesul de încălzire, cât si de specia din care s-a extras taninul.

Unitatea structurala de baza a acestor extracte tanante a fost flavan-3-ol, care a reactionat cu ionii de metal prin gruparile hidroxil-fenolice adiacente pe inelul B [8], precum si cu chelatii stabili formati (Figura 3). Gruparea acidului galic a reactionat cu ionii de metal prin grupele hidroxil pe structura pirogalolica; în plus, capacitatea de reactie a fost marita prin efectul structurii acidului galic de atragere a electronilor. În comparatie cu unitatile flavan-3-ol, acidul galic a reactionat mai usor cu Ti (III). Prin urmare, la temperatura de 20-60°C, acidul galic din taninuri si-a îmbunatatit capacitatea de complexare cu Ti (III). Asadar, a rezultat o cantitate mai mare de precipitat.

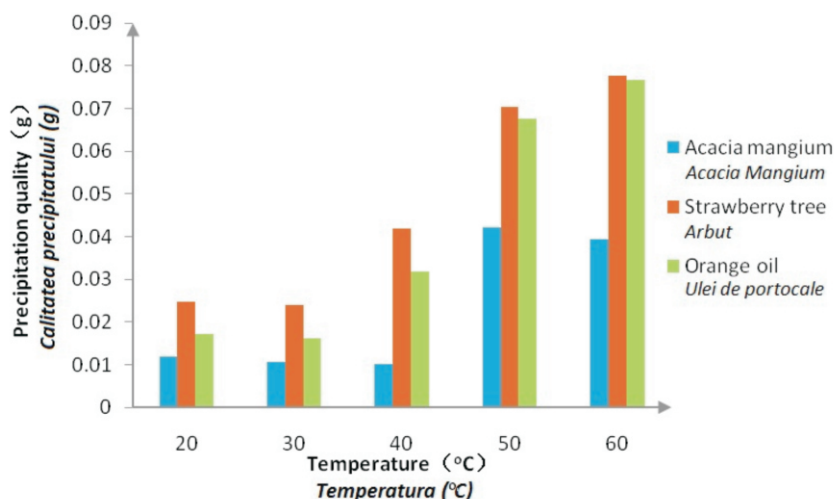


Figure 2. Relation between precipitations and temperature

Figura 2. Relația dintre precipitate și temperatură

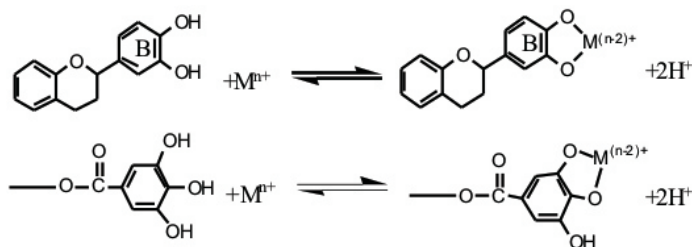


Figure 3. Reactions between tannin and metal ion [8]

Figura 3. Reacțiile dintre tanin și ionul de metal [8]

Effect of Tannin Extract and Ti (III) Amount on Combination Tannage

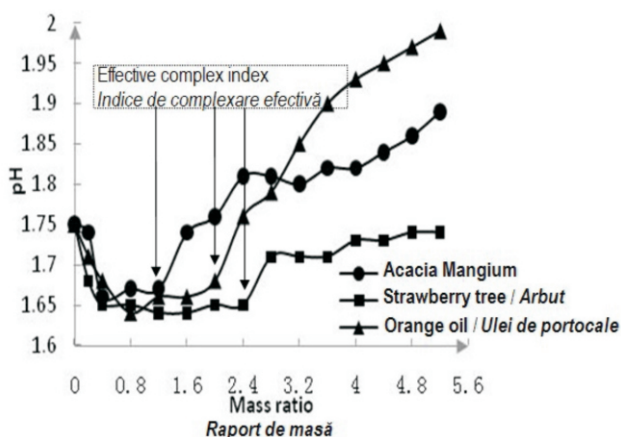


Figure 4. Relation between tannin/titanium (III) mass ratio and pH

Figura 4. Relația dintre raportul de masă și pH-ul combinației tanin/titan (III)

Figure 4 indicates that as a little amount of tannin extracts was added, hydrolysis of phenolic hydroxyl was in progress and H^+ was released, while system pH dropped and maintained at a stable state. As tannin/Ti (III) ratio increased, the complex reaction and dissociation reaction processed completely, buffered properties of tannin extract began to play a leading role in this system, and resulted in the increase of pH value. The pH value right before its increasing trend was identified as a very important point. The mass ratio at this point was regarded as the equivalent weight of complex reaction i.e. effective complexation index of the reaction [7]. The more gallic acid contained in tannin extracts, the higher effective complexation index was shown.

The positive correlation was observed between precipitation quantities and tannin extract dosages (Figure 5). Furthermore, tannins with the highest effective complexation index (Strawberry tree tannin), produced maximum amount of precipitations. On the contrary, tannins with smallest effective complexation index, showed the minimum value. These results also indicated that with any dosage of tannins, the degree of Ti (III) tannin complex reaction correlated positively with gallic acid content of tannins.

Influența cantității de extract tanant și Ti (III) asupra tăbăcirii combinate

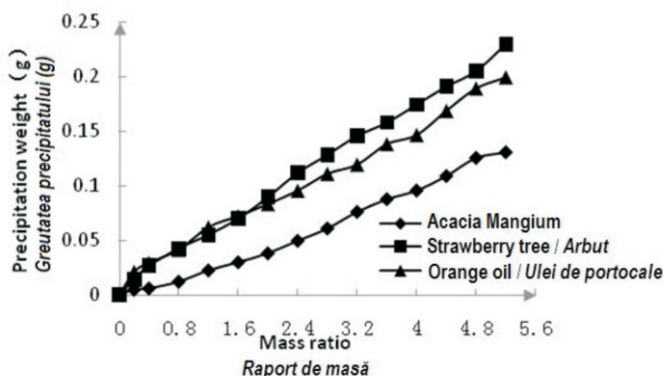


Figure 5. Relation between tannin/titanium (III) mass ratio and precipitation weight

Figura 5. Relația dintre raportul de masă și greutatea precipitatului combinației tanin/titan (III)

Figura 4 arată că, pe măsură ce s-a adăugat o cantitate mică de extract tanant, s-a realizat hidroliza grupării hidroxil-fenolice cu degajare de H^+ , în timp ce pH-ul sistemului a scăzut și s-a menținut stabil. Pe măsură ce a crescut raportul tanin/Ti (III), reacția de complexare și cea de disociere s-au desfășurat până la capăt, proprietățile de tampon ale extractelor tanante au început să joace un rol important în acest sistem și rezultatul a fost creșterea valorii pH-ului. Valoarea pH-ului chiar înaintea tendinței de creștere a fost identificată ca un reper foarte important. În acel moment, raportul de masă a fost considerat ca greutatea echivalentă a reacției de complexare, adică indicele de complexare efectivă al reacției [7]. Cu cât a fost mai mare cantitatea de acid galic din extractele tanante, cu atât mai mare a fost indicele de complexare efectivă.

S-a observat o corelație pozitivă între cantitățile de precipitat și dozele de extract tanant (Figura 5). În plus, taninul cu cel mai mare indice de complexare efectivă (arbut) a dus la o cantitate maximă de precipitat. Din contră, taninurile cu cel mai mic indice de complexare efectivă au generat o valoare minimă. Aceste rezultate au indicat, de asemenea, că la orice doză de tanin, gradul reacției de complexare Ti (III)-tanin a fost corelat pozitiv cu conținutul de acid galic al taninurilor.

Table 2: Effect of tannin extract dosage on shrinkage temperature (°C)
 Tabelul 2: Influența dozei de extract tanant asupra temperaturii de contracție (°C)

Tannin dosage <i>Doză tanin</i>	10%	12%	14%	16%	17%	18%	19%	20%
Acacia mangium <i>Acacia mangium</i>	90.8	88.2	89.9	92.5	92.3	93.1	96.4	96.0
Strawberry tree <i>Arbut</i>	89.7	92.2	97.3	106.1	105.4	105.3	106.2	105.6
Orange Oil <i>Ulei de portocale</i>	84.1	93.9	98.2	102.4	104.7	103.4	104.0	103.0

Table 3: Effect of Ti (III) dosage on shrinkage temperature (°C)
 Tabelul 3: Influența dozei de Ti (III) asupra temperaturii de contracție (°C)

Ti (III) dosage <i>Doză Ti (III)</i>	0.50%	1.00%	1.50%	1.7%	1.9%	2.10%	2.30%	2.50%
Acacia mangium <i>Acacia mangium</i>	81.2	88.5	88.6	88.2	92.8	90.0	95.4	95.1
Strawberry tree <i>Arbut</i>	86.7	89.1	95.9	105.9	105.2	103.3	104.1	105.4
Orange Oil <i>Ulei de portocale</i>	84.5	86.0	94.5	100.7	104.1	104.4	103.0	104.5

Effect of tannin extracts and Ti (III) dosages on leather shrinkage temperature was shown in Table 2 and Table 3. For the Strawberry tree tannin extract with the most amount of gallic acid content (40%), the shrinkage temperature obtained the highest value by using the lowest dosage of tannin extract (16%) and Ti (III) (1.7%); for the Orange Oil tannin extract with less amount of gallic acid content (25%), shrinkage temperature achieved the highest value by using more tannin extract (17%) and Ti (III) (1.9%); for the Acacia Mangium tannin with no gallic acid content, shrinkage temperature obtained the highest value by using the most dosage of tannin extract (19%) and Ti (III) (2.3%). Thus, the more gallic acid content in tannin extracts, the higher dosage of tanning agents were used to obtain their highest shrinkage temperature.

Influența extractelor tanante și a dozelor de Ti (III) asupra temperaturii de contracție a pieilor este prezentată în Tabelele 2 și 3. Pentru extractul tanant din arbut, care are cea mai mare cantitate de acid galic (40%), temperatura de contracție obținută a avut cea mai mare valoare utilizând cea mai mică doză de extract tanant (16%) și Ti (III) (1,7%); pentru uleiul de portocale, cu mai puțină cantitate de acid galic (25%), temperatura de contracție obținută a avut cea mai mare valoare utilizând o cantitate mai mare de extract tanant (17%) și Ti (III) (1,9%); pentru Acacia Mangium, fără conținut de acid galic, temperatura de contracție obținută a avut cea mai mare valoare utilizând cea mai mare doză de extract tanant (19%) și Ti (III) (2,3%). Astfel, cu cât mai mare a fost conținutul de acid galic din extractele tanante, cu atât mai mare a fost doza de agent tanant utilizată pentru a obține cea mai mare temperatură de contracție.

Effect of pH on Thermal Stability of Leather

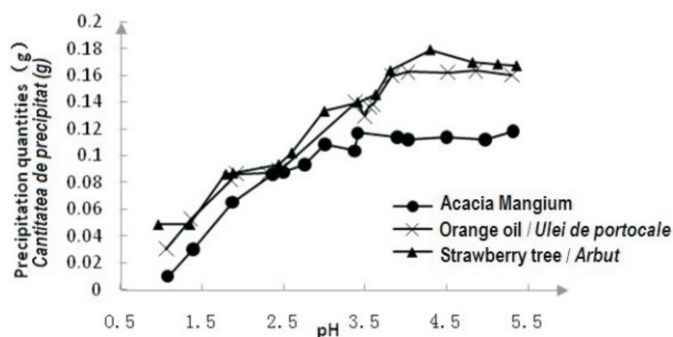


Figure 6. Precipitation quantities under different pH

Figura 6. Cantitățile de precipitat la diferite valori ale pH-ului

Figure 6 and Figure 7 indicated that the process of complex reactions was facilitated by the increase of pH, as well as the thermal stability. In addition, under same pH conditions, the Ti (III) reacted with tannin extracts with more gallic acid (Strawberry tree) generated more precipitations and higher shrinkage temperatures were obtained. On the contrary, for the reaction between tannins without gallic acid (Acacia Mangium) and Ti (III) lower quantities of precipitations were got, and the leather showed the lowest shrinkage temperatures. Therefore, under the tannin-Ti (III) combination tanning condition, thermal stability of leather was enhanced due to the facilitation of gallic acid on complex reactions. Moreover, similar trends were found at different pH conditions.

Evaluation of Leather Made under Optimum Conditions

Influența pH-ului asupra stabilității termice a pielii

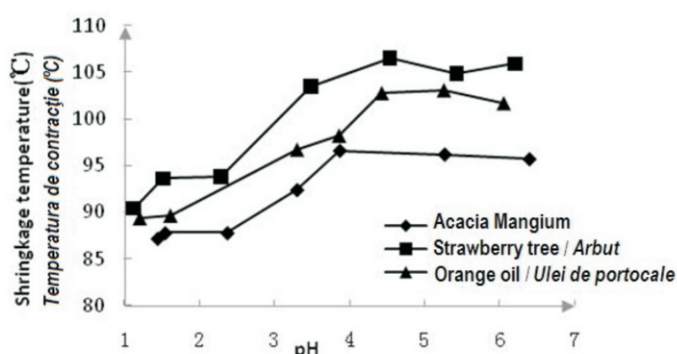


Figure 7. Relation between pH and shrinkage temperature

Figura 7. Relația dintre pH și temperatura de contracție

Figura 6 și Figura 7 arată că procesul reacțiilor de complexare a fost facilitat de creșterea pH-ului, precum și de stabilitatea termică. În plus, în aceleași condiții de pH, Ti (III) reacționat cu extracte tanante cu mai mult acid galic (arbut) a generat mai mult precipitat și a dus la temperaturi de contracție mai mari. Din contră, la reacția dintre taninul fără acid galic (Acacia Mangium) și Ti (III) s-au obținut cantități mai mici de precipitat, iar pielea a prezentat cele mai mici temperaturi de contracție. Prin urmare, în condițiile tăbăcirii combinate cu tanin-Ti (III), stabilitatea termică a pielii a fost îmbunătățită datorită faptului că acidul galic a facilitat reacțiile de complexare. Mai mult, s-au observat tendințe similare în diferite condiții de pH.

Evaluarea pielii realizate în condiții optime

Table 4: Properties of leather produced by tannin-Ti (III) combination tanning methods under optimum conditions

Tabelul 4: Proprietățile pieilor realizate prin metoda de tăbăcire combinată tanin-Ti (III) în condiții optime

Properties Proprietăți	Acacia Mangium <i>Acacia Mangium</i>	Strawberry tree <i>Arbut</i>	Orange Oil <i>Ulei de portocale</i>
Shrinkage temperature (°C) <i>Temperatura de contracție (°C)</i>	96.2	106.0	104.1
Tensile strength (MPa) <i>Rezistența la rupere (MPa)</i>	16.2	18.7	20.3
Tear strength (N·mm ⁻¹) <i>Rezistența la sfâșiere (N·mm⁻¹)</i>	42.4	36.7	38.2

Table 4 indicated that higher shrinkage temperature was obtained with Strawberry tree which contains more gallic acid; lower shrinkage temperature was presented by Acacia Mangium which contains no gallic acid under the optimum conditions. But there is no such association between physical properties and the content of gallic acid.

CONCLUSIONS

Tannin extracts with different content of gallic acid were used for complex and tanning experiment with Ti (III). The result shows that: the effective complexation index, as well as the tannin-Ti (III) complex ability were improved by gallic acid in tannins under different temperature and pH conditions; with increase of gallic acid contained in tannin extracts, leather produced by tannin-Ti (III) combination tannage showed higher thermal stability and required less tanning agents; under optimized tanning condition, leather treated by tannins with more gallic acid exhibited higher shrinkage temperature in this combination tanning system.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Ministry of Science and Technology of China for financial support of the cooperation project (No. 2009DFA42850, 40-3).

REFERENCES

1. Covington, A.D., The 1998 John Arthur Wilson memorial lecture: new tannages for the new millennium, *J. Am. Leather Chem. As.*, **1998**, 93, 168-183.
2. Covington, A.D., Lampard, G.S., Pennington, M., An investigation of titanium (III) as a tanning agent, *J. Soc. Leath. Tech. Ch.*, **1998**, 82, 2, 78-80.
3. Chen, W., Li, G., Tanning Chemistry, China Light Industry Press, Beijing, **2011**.
4. QB/T 2710, Leather - Physical and mechanical tests - Determination of tensile strength and percentage extension, China Standard, **2005**.
5. QB/T 2711, Leather - Physical and mechanical tests - Determination of tear load - Double edge tear, China Standard, **2005**.
6. QB/T 2713, Leather - Physical and mechanical tests - Determination of shrinkage temperature, China Standard, **2005**.
7. Di, Y., Studies on the complexing regularity of the chemical degraded vegetable tannins and its application, **1999**, Si Chuan University.
8. Shi, B., Di, Y., Plant Polypheno, Science Press, Beijing, **2000**.

Tabelul 4 arată că s-au obținut temperaturi de contracție mai mari utilizând arbut, care conține mai mult acid galic; temperaturi de contracție mai mici au rezultat la utilizarea Acacia Mangium, care nu conține acid galic în condiții optime. Însă nu există o asemenea corelație între proprietățile fizice și conținutul de acid galic.

CONCLUZII

S-au utilizat extracte tanante cu diferite cantități de acid galic la experimentele de complexare și tăbăcire cu Ti (III). Rezultatele arată că: indicele de complexare efectivă, precum și capacitatea de complexare a sistemului tanin-Ti (III) s-au îmbunătățit datorită acidului galic din taninuri în diferite condiții de temperatură și pH; la creșterea cantității de acid galic din extractele tanante, pielea tăbăcită combinat cu tanin-Ti (III) a prezentat stabilitate termică mai mare și a necesitat o ofertă redusă de agent tanant; în condiții optime de tăbăcire, pielea tratată cu taninuri conținând mai mult acid galic au prezentat valori mai mari ale temperaturii de contracție în cadrul acestui sistem de tăbăcire combinată.

Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească Ministerului Științei și Tehnologiei din China pentru sprijinul financiar acordat proiectului de colaborare (Nr. 2009DFA42850, 40-3).