

# PERFORMANCES OF A POLYSILICON BYPRODUCT - SILICON TETRACHLORIDE - ON SWELLING AND TANNING PROCESS

## PERFORMANȚE UNUI PRODUS SECUNDAR DE SILICIU POLICRISTALIN - TETRACLORURĂ DE SILICIU - ASUPRA PROCESELOR DE GONFLARE ȘI TĂBĀCIRE

Bo TENG<sup>1</sup>, Xiaoyun JIAN<sup>1</sup>, Jinwei ZHANG<sup>1</sup>, Wuyong CHEN<sup>1,2\*</sup>, Yinghong WANG<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, 610065, Chengdu, China

<sup>2</sup>Key Laboratory for Leather Chemistry and Engineering of the Education Ministry, 610065, Chengdu, China

<sup>3</sup>College of Chemistry, Leshan Normal University, 614000, Leshan, China

### PERFORMANCES OF A POLYSILICON BYPRODUCT-SILICON TETRACHLORIDE - ON SWELLING AND TANNING PROCESS

**ABSTRACT.** Sodium silicate was prepared with a polysilicon byproduct-silicon tetrachloride. The swelling property of the sodium silicate was then investigated including proteoglycan removing ability, silicon absorptivity, relative weight and thickness increase. Meanwhile, a new process for cleaner wet blue preparation was carried out. Properties of the wet blue such as mechanical properties, thermal stability and surface color were tested following the standard method. Chrome distribution of the wet blue was investigated with an inductively coupled plasma (ICP). A scanning electron microscope (SEM) and a atomic force microscope (AFM) were also used to illustrate the histological features of the wet blue. Finally, environmental impact of both swelling and tanning process were studied through COD, chrome contention, total solids and turbidity test. The results showed that the swelling ability of these silicate agents was distinctly related with their modulus. The lower the modulus, the better the swelling ability was shown, in terms of a higher relative weight and thickness increase, a better proteoglycan removing and a better silicon absorptivity. The SEM analysis indicated fiber bundles were fully opened with this silicate agent. For the wet blue prepared by new method, an equally quality data was shown compared with control, meanwhile, a lighter surface color, less and equally distributed Cr(III) were detected. More compact fiber bundles were shown on the SEM images. No obvious damage was detected in tropocollagen fiber structures through AFM analysis. Furthermore, compared with the traditional process, COD, total solids and turbidity data of both swelling and tanning effluent provided a lower value. The results could provide a feasible way for silicon tetrachloride recycling, also provide valuable references for clean production of leather industry.

**KEY WORDS:** Silicon tetrachloride; Sodium silicate; Swelling; Tanning; Leather

### PERFORMANȚE UNUI PRODUS SECUNDAR DE SILICIU POLICRISTALIN - TETRACLORURĂ DE SILICIU - ASUPRA PROCESELOR DE GONFLARE ȘI TĂBĀCIRE

**REZUMAT.** Silicatul de sodiu a fost preparat utilizând un produs secundar al siliciului policristalin - tetrachlorura de siliciu. Apoi, proprietatea de gonflare a silicăilor de sodiu a fost studiată, inclusiv capacitatea de eliminare a proteoglicanilor, absorbția de siliciu, creșterea relativă a greutății și grosimii. În paralel, s-a dezvoltat un nou procedeu curat de tăbăcire a pieilor wet blue. Proprietățile pieilor wet blue, cum ar fi proprietățile mecanice, stabilitatea termică și culoarea suprafetei au fost testate utilizând metoda standard. Distribuția cromului în pielea wet blue a fost investigată utilizând plasmă cuplată inductiv (ICP). Microscopia electronică cu baleaj (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM) au fost, de asemenea, utilizate pentru a studia caracteristicile histologice ale pieilor wet blue. În cele din urmă, impactul asupra mediului atât al procesului de gonflare, cât și al celui de tăbăcire au fost studiate prin CCO, conținutul de crom, solide totale și testarea turbidității. Rezultatele au arătat că capacitatea de gonflare a acestor silicăi a depins de modulul acestora. Cu cât a fost modulul mai mic, cu atât mai bună a fost capacitatea de gonflare, în termeni de creștere a greutății și grosimii, înlăturarea mai bună a proteoglicanilor și absorbția mai bună a siliciului. Analiza SEM a indicat faptul că fasciculele de fibre au fost complet deschise utilizând acest agent pe bază de silicat. În cazul pielii wet blue tăbăcite utilizând noua metodă, datele privind calitatea au fost asemănătoare în comparație cu proba martor și s-a detectat o culoare mai deschisă a suprafetei și o distribuție a Cr(III) mai omogenă. Imaginele SEM au arătat fascicule de fibre mai compacte. Nu s-au detectat deteriorări evidente în structurile de fibre ale tropocolagenu lui prin analize AFM. Mai mult decât atât, în comparație cu procesul tradițional, CCO, solidele totale și datele de turbiditate ale efluenților de la gonflare și de la tăbăcire au avut valori mai mici. Rezultatele ar putea oferi o modalitate fezabilă pentru reciclarea tetrachlorurii de siliciu, furnizând, de asemenea, referințe valoroase pentru un proces mai curat de fabricare a pieii.

**CUVINTE CHEIE:** tetrachlorură de siliciu; silicat de sodiu; gonflare; tăbăcire; piele

### LES PERFORMANCES D'UN SOUS-PRODUIT DE SILICIUM POLYCRISTALLIN - LE TÉTRACHLORURE DE SILICIUM - SUR LES PROCESSUS DE GONFLEMENT ET DE TANNAGE

**RÉSUMÉ.** Le silicate de sodium a été préparé en utilisant un sous-produit de silicium polycristallin - le tétrachlorure de silicium. Ensuite, la propriété de gonflement du silicate de sodium a été étudiée, y compris la possibilité d'éliminer les protéglycans, l'absorption de silicium, l'augmentation relative du poids et de l'épaisseur. Pendant ce temps, on a développé un nouveau processus propre de tannage au chrome. Les propriétés du cuir tanné au chrome telles que les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et la couleur de surface ont été testées selon la méthode standard. La distribution du chrome dans le cuir tanné au chrome a été étudiée en utilisant le plasma à couplage inductif (ICP). Un microscope électronique à balayage (MEB) et un microscope à force atomique (AFM) ont également été utilisés pour étudier les caractéristiques histologiques du cuir tanné au chrome. Enfin, l'impact sur l'environnement du processus de gonflement, ainsi que de tannage, a été étudié par la DCO, la teneur en chrome, la teneur totale en matières solides et la turbidité. Les résultats ont montré que la capacité de gonflement de ces agents de silicate dépend du module de celui-ci. Le plus faible le module, la meilleure la capacité de gonflement, avec l'augmentation du poids et de l'épaisseur, la meilleure élimination des protéglycans et la meilleure absorption du silicium. L'analyse SEM a montré que les faisceaux de fibres ont été ouvertes à l'aide de l'agent à base de silicate. Dans le cas du cuir tanné au chrome en utilisant la nouvelle méthode, la qualité a été similaire par rapport au contrôle et on a détecté une couleur plus légère de la surface et une distribution de Cr(III) homogène. Les images MEB ont montré des faisceaux de fibres plus compactes. Pas de dommages évidents ont été détectés dans les structures en fibre de tropocollagène par l'analyse AFM. En outre, par rapport à la méthode traditionnelle, les valeurs de DCO, des solides totaux et de la turbidité des effluents issus du processus de gonflement et de tannage ont été inférieures. Les résultats pourraient donner un moyen pratique de faire recycler le tétrachlorure de silicium, en fournit également une référence de valeur pour un processus propre de fabrication de la peau.

**MOTS CLÉS:** tétrachlorure de silicium; silicate de sodium; gonflement; tannage; cuir

\* Correspondence to: Wuyong CHEN, National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, 610065, Chengdu, China, Key Laboratory for Leather Chemistry and Engineering of the Education Ministry, 610065, Chengdu, China, wuyong.chen@163.com

## INTRODUCTION

Since solar energy had been considered as an important part of clean energy, solar industry has got a great support from society. In the mean time, polysilicon production was also promoted to a considerable scale. In fact, about ten tons of silicon tetrachloride were also generated along with each ton of polysilicon production [1]. Silicon tetrachloride is a highly acidic and corrosive chemical. Therefore, it will cause very serious environmental problems without proper storage. This byproduct was normally designed as a raw material in some industries including fumed silica, organosilicon or trichlorosilane production [2-4]. However, it is hard to put the reuse into practice due to the sophisticated requirements from both purification and rectification process [5]. Nowadays, how to deal with this byproduct in a proper way has became a significant obstacle for the solar industry.

For leather industry, there is a long list of problems caused by liming and tanning process [6-7]. Many cleaner liming and tanning techniques were developed by leather chemists [8, 9], furthermore, plenty of tannery waste treatment technologies were also invented coordinately [10-12]. However, "how to produce a wet blue with high quality while reducing pollutions from liming and chrome tanning" was still a major issue for leather industry.

In this study, sodium silicates were prepared with a polysilicon byproduct-silicon tetrachloride through hydrolyzation and alkalization. Then, swelling property of the sodium silicates was studied including proteoglycan removing ability, silicon absorptivity, relative weight and thickness increase. Then, a new wet blue preparation process was carried out based on the properties of sodium silicate. Qualities of the wet blue were tested, such as mechanical properties, thermal stability and histological properties. Finally, environmental impact of this process was also studied. The results will provide an economical way for both silicon tetrachloride recycling and cleaner leather manufacture.

## INTRODUCERE

Întrucât energia solară a fost considerată o contribuție importantă la energia curată, industria solară a primit un mare sprijin din partea societății. În același timp, producția de siliciu policristalin a fost, de asemenea, promovată la o scară considerabilă. De fapt, aproximativ zece tone de tetraclorură de siliciu sunt generate cu fiecare tonă de siliciu policristalin produsă [1]. Tetraclorura de siliciu este un produs chimic extrem de acid și coroziv. Prin urmare, dacă nu este depozitat în mod corespunzător, cauzează probleme de mediu foarte grave. Acest produs secundar a fost utilizat ca materie primă în anumite industrii, inclusiv cea producătoare de silice arsă, organosiliciu sau triclorosilan [2-4]. Cu toate acestea, este greu de reutilizat ca urmare a cerințelor sofisticate atât pentru procesul de purificare, cât și pentru cel de rectificare [5]. În zilele noastre, modalitatea de a elimina acest produs secundar într-un mod adecvat a devenit un obstacol semnificativ pentru industria solară.

În industria de pielărie există o listă lungă de probleme cauzate de procesele de cenușărire și de tăbăcire [6-7]. Chimiștii pielari au dezvoltat numeroase tehnici mai curate de cenușărire și de tăbăcire [8, 9]; în plus, s-au inventat numeroase tehnologii de tratare a apelor uzate din tăbăcării [10-12]. Cu toate acestea, fabricarea unui sortiment de piele tăbăcită în crom de înaltă calitate care să reducă poluanții rezultați din procesele de cenușărire și de tăbăcire este încă o problemă majoră pentru industria pielăriei.

În acest studiu s-au preparat silicăți de sodiu utilizând un produs secundar al siliciului policristalin - tetraclorură de siliciu - prin hidroliză și alcalinizare. Apoi a fost studiată proprietatea de gonflare a silicătilor de sodiu, inclusiv capacitatea de eliminare a proteoglicanilor, absorbția de siliciu, creșterea relativă a greutății și grosimii. S-a realizat apoi un nou proces de tăbăcire a pieilor pe baza proprietăților silicatului de sodiu. S-au testat caracteristicile pieilor wet blue, cum ar fi proprietățile mecanice, stabilitatea termică și proprietățile histologice. În cele din urmă, a fost studiat și impactul acestui proces asupra mediului. Rezultatele vor furniza o metodă economică atât pentru reciclarea tetraclorurii de siliciu, cât și pentru fabricarea curată a pielii.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Byproduct - silicon tetrachloride was collected from Yong Xiang polysilicon CO., LTD in Sichuan (China). Compact wet salted sheepskins (2.0mm) were procured from Sichuan. After soaking, fleshing, and dehairing with 1398 protease, the skins were used as raw materials. TML Chrome tanning agent (25.0% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, 33% basicity) was procured from Mingfeng CO., LTD in Chongqing (China). Chemicals used for the analysis were all analytical grade.

### Preparation of Sodium Silicate

0.5 kg of silicon tetrachloride was slowly added into 2.0kg of water and properly mixed. After silica gel was formed, it was transferred into an oil bath and heated at 110°C for about 4h. Until ammonia test showed no hydrochloric gas was releasing from the mixture, then the heating process was stopped. Different dosage of sodium hydroxide was added into the silicic acid meanwhile stirred at 80°C for 30min, then sodium silicate with low modulus (modulus of 1.51), medium modulus (modulus of 2.31) and high modulus (modulus of 3.15) were finally prepared. (Modulus of these sodium silicates were tested and calculated following a Chinese standard: GB/T 4209-2008).

### Preliminary Trials for Amount and Modulus of Sodium Silicate in Swelling Process

Wet dehaired sheepskins were cut into even pieces along the back line. For each pieces, weight (W<sub>0</sub>) and thickness (T<sub>0</sub>) were noted and soaked with 150% weight of water. 1%, 2%, 3%, 4%, 5% sodium silicates with different modulus characters were then added respectively. The swelling process was performed at 20°C for 6h under 10r/min rotational speed. After draining and horsing, weight (W<sub>1</sub>) and thickness (T<sub>1</sub>) were noted again. Relative thickness and weight increase were calculated based on equations 1 and 2:

$$\text{Relative weight increase (\%)} / \text{Creșterea relativă a greutății (\%)} = 100 \times (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

$$\text{Relative thickness increase (\%)} / \text{Creșterea relativă a grosimii (\%)} = 100 \times (T_1 - T_0) / T_0 \quad (2)$$

The swelling effluents were collected and proteoglycan concentration was measured following

## MATERIALE ȘI METODE

### Materiale

Produsul secundar tetaclorură de siliciu a fost colectat de la Yong Xiang CO., LTD din Sichuan (China). Piele de oaie compacte sărate umed (2,0 mm) au fost achiziționate din Sichuan. După înmuiere, descărnare și îndepărtarea părului cu protează 1398, piele au fost folosite ca materii prime. Agentul tanant pe bază de crom TMP (cu 25,0% conținut de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33% bazicitate) a fost achiziționat de la Mingfeng CO., LTD din Chongqing (China). Toate produsele chimice utilizate pentru analiză au fost de calitate analitică.

### Prepararea silicatului de sodiu

S-au adăugat încet 0,5 kg de tetaclorură de siliciu în 2 kg de apă și s-au amestecat bine. După formarea silicagelului s-a transferat pe baie de ulei și s-a încălzit la 110°C timp de aproximativ 4 ore. Procesul de încălzire a fost oprit când testarea cu amoniac a arătat că amestecul nu eliberează gaz clorhidric. S-au adăugat diferite doze de hidroxid de sodiu în acidul silicic, amestecându-se la temperatura de 80°C timp de 30 min, apoi s-a preparat silicatul de sodiu cu modul scăzut (modul de 1,51), cu modul mediu (modul de 2,31) și cu modul ridicat (modul de 3,15). (Modulul acestor silicati de sodiu a fost testat și calculat conform unui standard chinezesc: GB/T 4209-2008).

### Teste preliminare pentru determinarea cantității și modulului silicatului de sodiu în procesul de gonflare

Piele de oaie umede depărate au fost tăiate în bucăți egale, de-a lungul șirei spinării. S-au notat greutatea (W<sub>0</sub>) și grosimea (T<sub>0</sub>) pentru fiecare bucătă și s-au înmuiat bucătile în apă la 150% din greutate. S-au adăugat apoi 1%, 2%, 3%, 4%, 5% silicat de sodiu, la diferite valori ale modulului. Procesul de gonflare a avut loc la 20°C timp de 6 h la viteza de rotație de 10 r/min. După scurgere și uscare s-au notat din nou greutatea (W<sub>1</sub>) și grosimea (T<sub>1</sub>). Creșterea relativă a grosimii și a greutății a fost calculată pe baza ecuațiilor 1 și 2:

S-a colectat efluental de gonflare și s-a măsurat concentrația de proteoglicani utilizând o metodă pe

an anthrone-sulfuric acid method [13]. After a standard hydrogen peroxide-hydrogen nitrate digestion process [14], the spent liquor was tested for Si<sup>4+</sup> content with an Optima 2100 ICP-AES tester (Perkin Elmer, American).

### **Wet Blue Preparation Process**

Wet salted sheepskins were cut into two sides along the back line. For one side, a enzyme unhairing process (0.25% of 2709 protease, 1.5% of ammonium sulfate, and 0.2% of sodium sulfite, based on salted hide weight), a sodium silicate swelling process (5.0% of sodium silicate, based on unhaired hide weight), a traditional pickling process (pH 2.5), and a semi-chrome tanning process (4% of chrome tanning agent, based on the pickled hide weight) was carried out successively and taken as samples prepared with new method. The other side was prepared with a traditional liming (8% of lime and 4% of sodium sulfide) and chrome tanning (8% of chrome tanning agent) process. Samples for analysis were taken from standard section. Effluents from both swelling and chrome tanning process were properly collected.

### **Analysis of Wet Blue Qualities**

Shrinkage temperature, tensile strength and tear strength were tested following the standard method [15, 16], surface color was tested with an 8200 color master (X-rite, American).

### **Analysis of Cr(III) Distribution**

Even pieces (0.5cm×0.5cm, 0.2cm of thickness) of wet blue were cut from standard section, and then the grain side, flesh side and core of the wet blue were separated with a freezing microtome. After a digestion process, the Cr(III) distribution were investigated with an Optima 2100 ICP-AES instrument (Perkin Elmer, American).

### **Analysis of Histological Properties**

Histology properties were investigated with a JSM-7500F scanning electron microscope (JEOL, Japan) at 5.0kv. Meanwhile, an accessorial energy dispersive spectrometer (EDS) was used to detect the silicon and chrome content. The wet blue was cut into slices from grain side to flesh side with a freezing microtome. Thickness of the slices were 50 µm, samples were

bază de antronă-acid sulfuric [13]. După un proces standard de digestie cu peroxid de hidrogen-acid azotic [14], efluental a fost testat pentru determinarea conținutului Si<sup>4+</sup> cu un aparat de testare ICP-AES Optima 2100 (Perkin Elmer, SUA).

### **Procesul de tăbăcire a pieilor wet blue**

Pielele de oale sărate umed au fost tăiate în două părți de-a lungul şirei spinării. Una din cele două părți a fost supusă succesiv unor procese, după cum urmează: un proces de îndepărtare a părului pe bază de enzime (0,25% protează 2709, 1,5% sulfat de amoniu și 0,2% sulfit de sodiu, raportat la greutatea pielii brute sărate), un proces de gonflare cu silicat de sodiu (5,0% silicat de sodiu, raportat la greutatea pielii depărate), un proces de piclare tradițional (pH 2,5) și un proces de tăbăcire semicrom (4% agent de tăbăcire cu crom, raportat la greutatea pielii piclate) și s-au prelevat probe desemnate ca fiind preparate cu metoda nouă. Cealaltă parte a fost tratată cu un proces de cenușărire tradițional (8% var și 4% sulfură de sodiu) și cu un proces de tăbăcire cu crom (8% tanant pe bază de crom). Probele pentru analiză au fost prelevate din secțiunea standard. Efluenții din procesele de gonflare și tăbăcire cu crom au fost colectați în mod corespunzător.

### **Analiza calității pieilor wet blue**

Temperatura de contracție, rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere au fost testate utilizând metoda standard [15, 16], iar culoarea suprafeței a fost testată cu instrumentul ColorMaster 8200 (X-rite, SUA).

### **Analiza distribuției Cr(III)**

Bucăți egale (0,5 cm x 0,5 cm, 0,2 cm grosime) de piele wet blue au fost tăiate din secțiunea standard, apoi s-au separat părțile de față, de carne și de mijloc cu un microtom cu congelare. După un proces de digestie, s-a investigat distribuția Cr(III) cu un instrument Optima 2100 ICP-AES (Perkin Elmer, SUA).

### **Analiza proprietăților histologice**

Proprietățile histologice au fost investigate cu un microscop electronic de baleaj JSM-7500F (JEOL, Japonia), la 5 kv. În paralel, s-a utilizat un spectrometru cu energie dispersivă (EDS) pentru a detecta conținutul de siliciu și crom. Pielea wet blue a fost tăiată în straturi din partea de față și partea de carne cu un microtom cu congelare. Grosimea straturilor a fost de 50 µm; s-au colectat probe la

collected between every 300 $\mu\text{m}$ . After air dried for 24hs, the character of collagens was studied with an SPM 9600 atomic force microscope (SHIMADZU, Japan).

### Analysis of Spent Liquor

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ , total solid content and chrome content of effluents form both swelling and chrome tanning process were analyzed following standard procedures [17]. The effluents were diluted for 100 times with distilled water then standing for 2hs, then turbidity were tested with a WGZ-2000 turbidity meter (scientific equipment co., LTD., China).

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Effect of Modulus on Proteoglycan Removing Ability

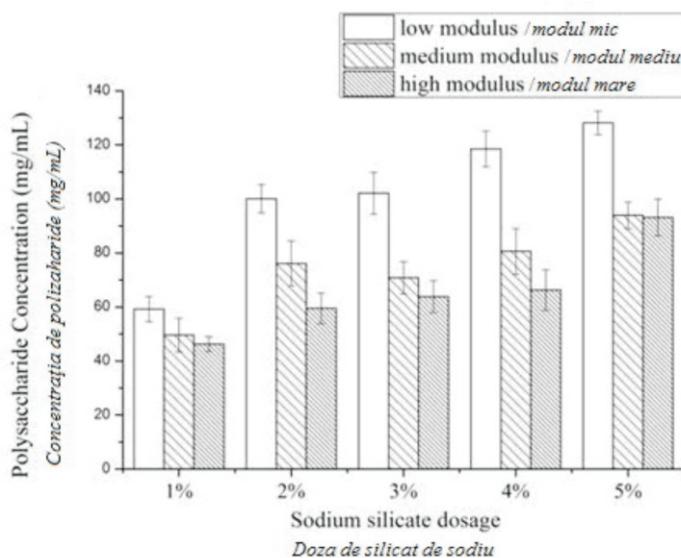


Figure 1. Effect of modulus on proteoglycan concentration in swelling effluent

Figura 1. Influența modulului asupra concentrației de proteoglicani din efluental de gonflare

As we know, removing the inter-fibrillar substances is one of the most important purposes of swelling process. Usually, inter-fibrillar substances removing ability is indicated by the proteoglycan concentration in swelling effluent [18]. Figure 1 shows that, after the swelling process, the proteoglycan was apparently removed from collagen fiber. Furthermore, an obvious relation between modulus and proteoglycan removing ability was also shown. The lower the modulus, the

fiecare 300  $\mu\text{m}$ . După uscare la aer timp de 24 de ore, s-a studiat natura colagenului cu un microscop de forță atomică SPM 9600 (SHIMADZU, Japonia).

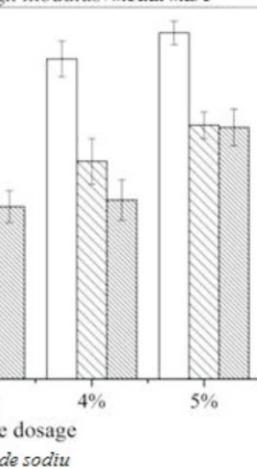
### Analiza efluenților

S-au analizat  $\text{CCO}_{\text{Cr}}$ , conținutul de solide totale și conținutul de crom din efluenți atât de la procesul de gonflare, cât și de la cel de tăbăcire cu crom, în conformitate cu procedurile standard [17]. Efluenții au fost diluați de 100 de ori cu apă distilată, s-au lăsat timp de 2 h, apoi s-a testat turbiditatea cu un turbidimetru WGZ 2000 (Scientific Equipment co., LTD., China).

## RESULTATE ȘI DISCUȚII

### Influența modulului asupra capacitatei de îndepărțare a proteoglicanilor

low modulus / modul mic  
medium modulus / modul mediu  
high modulus / modul mare



După cum se știe, îndepărțarea substanțelor interfibrilare este unul dintre cele mai importante obiective ale procesului de gonflare. De obicei, capacitatea de îndepărțare a substanțelor interfibrilare este indicată prin concentrația de proteoglicani din efluental de gonflare [18]. Figura 1 arată că, după procesul de umflare, proteoglicanii au fost aparent îndepărtați din fibra de colagen. Mai mult decât atât, a fost demonstrată o relație evidentă între modul și capacitatea de a îndepărta proteoglicanii. Cu

better the proteoglycan removing ability was provided. On the contrary, poorer values were performed by sodium silicates with higher modulus properties.

cât este mai mic modulul, cu atât mai bună este capacitatea de îndepărțare a proteoglicanilor. Dimpotrivă, valori mai slabe au fost obținute utilizând silicăt de sodiu cu valori mai mari ale modulului.

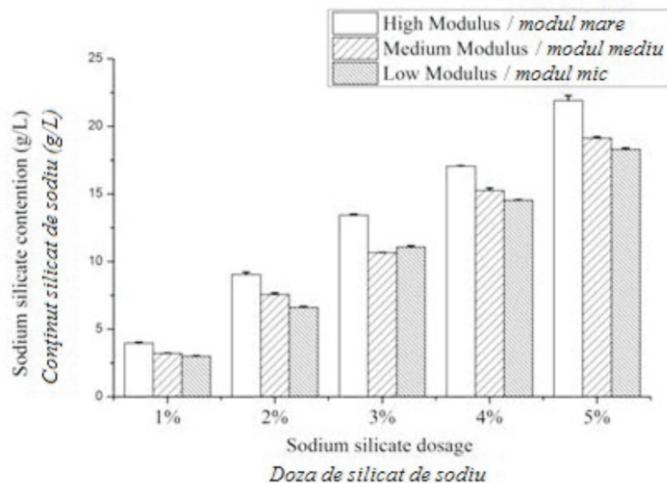


Figure 2. Effect of modulus on silicon absorptivity

Figura 2. Influența modulului asupra absorbției de siliciu

Figure 2 showed a distinct relation between modulus and silicon absorptivity. In the spent liquids, the higher the modulus, the more sodium silicate remained in the effluent. Based on Junan's research, in sodium silicate solution, basic tetrahedron structure units will be formed with silicon and oxygen atoms. Polymer with chain-like, ring-like or more complicated structures characters at different polymerization degrees will be formed with these units. Moreover, the higher the modulus, the higher the polymerization degree was presented, meanwhile larger polymer was formed in the solution (Figure 3) [19].

Figura 2 arată o relație distinctă între modul și absorbția siliciului. În efluente, cu cât modulul este mai mare, cu atât mai mult silicăt de sodiu rămâne în efluente. Pe baza cercetării lui Junan, unități de bază cu structură de tetraedru se formează cu atomi de siliciu și oxigen în soluție de silicăt de sodiu. Cu aceste unități se formează polimeri cu structuri de tip lanț, inel sau cu structuri mai complicate, la diferite grade de polimerizare. Mai mult decât atât, cu cât este mai mare modulul, cu atât mai mare este gradul de polimerizare, în soluție formându-se un polimer mai mare (Figura 3) [19].

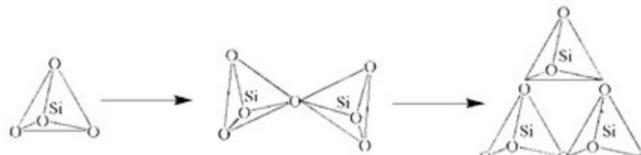


Figure 3. Relation between aggregation morphology and the modulus of sodium silicate  
(Left Right; Low modulus High modulus) [19]

Figura 3. Relația dintre morfologia de agregare și modulul silicătului de sodiu  
(stânga dreapta; modul mic modul mare) [19]

As a material with semipermeable membrane-like properties, chemicals will selectively penetrate the hides. Therefore, for the sodium silicate with lower modulus properties, it was easier to penetrate

Pielea fiind un material cu proprietăți asemănătoare cu cele ale unei membrane semipermeabile, produsele chimice o vor penetra selectiv. Prin urmare, silicătul de sodiu cu modul scăzut a penetrat mai ușor fasciculele de

through fiber bundles during the swelling process. However, for those ones with higher modulus properties, penetration process seems harder and more swelling agents remained in the effluents.

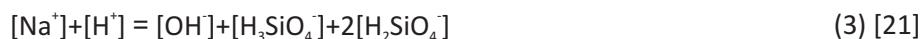
### Effect of Modulus on Swelling Ability

Table 1: Swelling Ability of Sodium Silicate with Different Modulus  
Tabelul 1: Capacitatea de gonflare a silicatului de sodiu la diferite module

	Dosage Doză	1%	2%	3%	4%	5%
Low modulus <i>Modul mic</i> (1.51)	Relative weight increase (%) <i>Creștere relativă a greutății (%)</i>	18.67	21.89	27.32	32.90	31.10
	Relative thickness increase (%) <i>Creștere relativă a grosimii (%)</i>	10.32	22.12	31.83	98.23	108.33
	Effluent pH <i>pH-ul efluentului</i>	10.87	11.53	11.75	12.18	12.33
Medium modulus <i>Modul mediu</i> (2.31)	Relative weight increase (%) <i>Creștere relativă a greutății (%)</i>	12.02	20.32	21.64	21.76	23.69
	Relative thickness increase (%) <i>Creștere relativă a grosimii (%)</i>	9.54	7.58	12.42	12.55	20.66
	Effluent pH <i>pH-ul efluentului</i>	10.76	11.02	11.10	11.28	11.40
High modulus <i>Modul mare</i> (3.15)	Relative weight increase (%) <i>Creștere relativă a greutății (%)</i>	16.92	19.56	20.30	21.86	23.12
	Relative thickness increase (%) <i>Creștere relativă a grosimii (%)</i>	18.43	16.82	19.24	17.37	19.63
	Effluent pH <i>pH-ul efluentului</i>	10.45	10.93	11.08	11.11	11.13

There was a significant relation between modulus and swelling properties, including relative weight increase, relative thickness increase and pH value of the effluent (Table 1). Obviously, the higher the modulus, the lower the pH value, and the smaller relative weight and thickness increase were shown. Furthermore, when the dosage was up to 5%, pH value of the swelling system increased to 12.33, which was almost similar with the traditional liming system ( $\text{pH}=12.5$ ) [20]. Meanwhile, at this modulus and concentration conditions, relative weight and thickness increase showed the highest value.

According to Greenberg's research [21], there is a certain charge balance (equation 3) in sodium silicate solution:



fibre în timpul procesului de gonflare. Cu toate acestea, pentru silicatul cu valori ridicate ale modulului, procesul de penetrare pare mai greu și rămâne o cantitate mai mare de agent de gonflare în efluente.

### Influența modulului asupra capacitatei de gonflare

A existat o relație semnificativă între modul și proprietăile de gonflare, inclusiv creșterea relativă a greutății, creșterea relativă a grosimii și valoarea pH-ului efluentului (Tabelul 1). Evident, cu cât modulul este mai mare, cu atât mai mică este valoarea pH-ului, cât și creșterea relativă a greutății și grosimii. Mai mult decât atât, atunci când doza a fost de până la 5%, valoarea pH-ului sistemului de gonflare a crescut la 12,33, valoare aproape similară cu cea din sistemul tradițional de cenușărire ( $\text{pH}=12,5$ ) [20]. Între timp, în aceste condiții de modul și concentrație, creșterea relativă a greutății și grosimii a arătat cea mai mare valoare.

Conform cercetărilor lui Greenberg [21], există un anumit echilibru de încărcare (ecuația 3) în soluția de silicat de sodiu:

In the alkaline environment  $[H^+]$  can be neglected. Then we can see if  $[Na^+]$  is improved meanwhile  $[H_3SiO_4^-]$  and  $[H_2SiO_4^-]$  is reduced, the  $[OH^-]$  will be improved in sodium silicate solution. In other words, it means alkalinity of sodium silicate solution will be promoted if the molar ratio of  $Na_2O:SiO_2$  turns to a bigger value.

According to the Donnan equilibrium theory, the swelling process is controlled by dissociable but impermeable chemical groups in collagen fibers [20]. In an alkaline environment, the swelling will happen only if the inner diffusible ion concentration is higher than outside. Sodium silicate with lower modulus always shows a higher pH value. Thus, sodium silicate with low modulus is capable of providing more  $[OH^-]$ , meanwhile, more acidic amino acid will dissociate and ion concentration difference as well as the osmotic pressure is increased to a higher value. As a result, a better swelling property was shown. As we know, an excess hydrolysis will be performed to collagen, if the pH value is higher than 12.5. This is the last thing we want to see. Therefore, in this study, sodium silicate of low modulus and 5% of hide weight was considered as an optimized swelling condition.

#### Fiber Opening Ability of Sodium Silicate

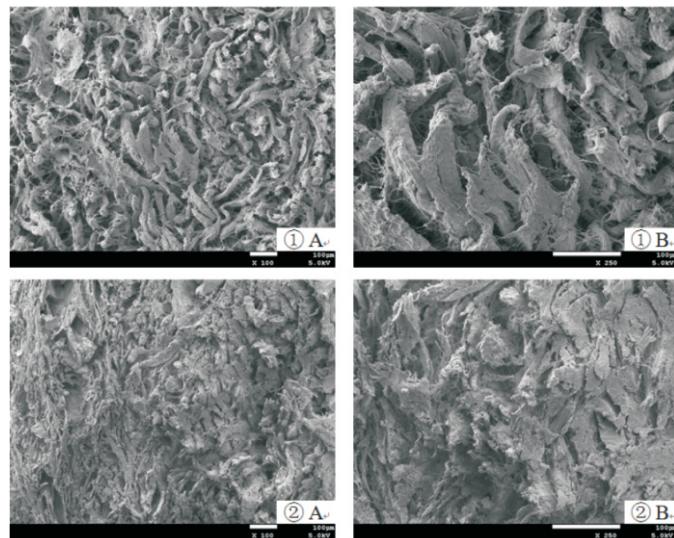


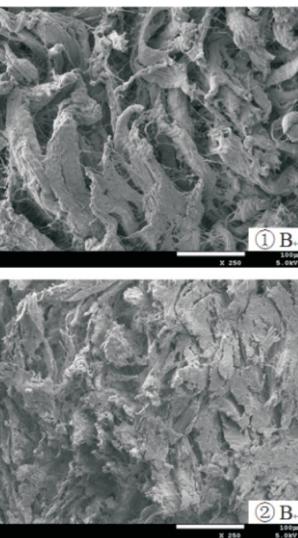
Figure 4. SEM images of cross section of swelling hide (1: sodium silicate swelling, 2: control; A:  $\times 100$ , B:  $\times 250$ )  
Figura 4. Imagini SEM ale pieilor în secțiune transversală (1: gonflare cu silicat de sodiu, 2: martor; A:  $\times 100$ , B:  $\times 250$ )

Scanning electron micrographs show that, for the sample processed with sodium silicate, more “hollow spaces” were provided between fiber bundles which is similar to the results of previous research (Figure 4 - 1A, 2A). These “hollow spaces” were caused by the inter-

În mediul alcalin,  $[H^+]$  poate fi neglijat. Apoi, putem vedea dacă  $[Na^+]$  se îmbunătățește, în timp ce  $[H_3SiO_4^-]$  și  $[H_2SiO_4^-]$  scad,  $[OH^-]$  se îmbunătățește în soluție de silicat de sodiu. Cu alte cuvinte, aceasta înseamnă că alcalinitatea soluției de silicat de sodiu va fi susținută dacă raportul molar  $Na_2O:SiO_2$  ajunge la o valoare mai mare.

Conform teoriei echilibrului a lui Donnan, procesul de gonflare este controlat de grupările chimice disociabile, dar impermeabile, din fibrele de colagen [20]. Într-un mediul alcalin, gonflarea va avea loc numai în cazul în care concentrația de ioni de difuziune este mai mare în interior decât în exterior. Silicatul de sodiu cu modul mai mic are întotdeauna o valoare mai mare a pH-ului. Astfel, silicatul de sodiu cu modul scăzut poate furniza mai mult  $[OH^-]$ , în timp ce un aminoacid cu aciditate mai mare se va disocia, iar diferența de concentrație a ionilor, precum și presiunea osmotica, ajung la o valoare mai mare. Ca urmare, a fost demonstrată o proprietate de gonflare mai bună. După cum se știe, va avea loc hidroliza excesivă a colagenului, dacă valoarea pH-ului este mai mare decât 12,5. Acest lucru nu este de dorit; prin urmare, în acest studiu s-a considerat optimă pentru gonflare utilizarea silicatului de sodiu cu modul scăzut, la 5% din greutatea pielii.

#### Capacitatea silicatului de sodiu de a deschide fibrele



Micrografiile electronice arată că în cazul probei prelucrată cu silicat de sodiu au apărut mai multe „spații goale” între fasciculele de fibre, în concordanță cu rezultatele cercetărilor anterioare (Figura 4 - 1A, 2A). Aceste „spații goale” au fost cauzate de procesul de

fibrillar substances removing process [18]. It is also an evidence for the fact that the fiber bundles were fully opened with the sodium silicate swelling agent.

### Quality Data of the Wet Blue

Table 2: Properties of the wet blues  
Tabelul 2: Proprietățile pieilor wet blue

	Shrinkage temperature Temperatura de contracție °C	Tensile strength Rezistența la rupere N/mm <sup>2</sup>	Tear strength Rezistența la sfâșiere N/mm	Elongation at break Alungirea la rupere %	Color* Culoare*		
					L	a	b
New method <i>Noua metodă</i>	105.2±1.5	33.9±1.7	39.5±1.5	35.2±2.0	79.2±0.6	-3.1±0.1	0.5±0.3
Control <i>Martor</i>	113.0±1.0	20.2±1.5	33.6±2.1	32.3±1.8	75.8±1.5	-4.6±0.2	-1.6±0.1
Chinese standard: QB 1873-2004 <i>Standard chinezesc: QB 1873-2004</i>	100	15	35	25-60	-	-	-

\* L: "+" brighter, "-" darker; a: "+" more red, "-" more green; B: "+" more yellow, "-" more blue.

\* L: "+" mai luminos, "-" mai întunecat; a: "+" mai roșu, "-" mai verde; B: "+" mai galben, "-" mai albastru.

Table 2 indicates that the mechanical properties and thermal stability of the wet blue presented proper values due to the cooperation between silicon and chrome [22]. Meanwhile quality standard for shoe upper leather were also met. Moreover, compared with the control, better tensile strength and tear strength were obtained by the new method. In addition, because of the reduction of dosage of chrome agent, surface color showed a lighter value. Therefore, in aspect of leather qualities, sodium silicate prepared with silicon tetrachloride can be used in leather industry.

### Cr(III) Distribution in the Wet Blue

eliminare a substanțelor interfibrilare [18]. De asemenea, aceasta este o dovadă a deschiderii complete a fasciculelor de fibre cu agentul de gonflare silicat de sodiu.

### Datele privind calitatea pieilor wet blue

Tabelul 2 indică faptul că proprietățile mecanice și stabilitatea termică a pielii wet blue au prezentat valori adecvate ca urmare a cooperării dintre siliciu și crom [22], îndeplinindu-se și cerințele standardului de calitate pentru fețe de încălțăminte din piele. Mai mult decât atât, în comparație cu proba martor, s-au obținut o rezistență la rupere și o rezistență la sfâșiere mai bune utilizând noua metodă. În plus, din cauza reducerii dozei agentului pe bază de crom, suprafața a prezentat o culoare mai deschisă. Prin urmare, în ceea ce privește calitatea pielii, silicatul de sodiu preparat din tetrachlorură de siliciu poate fi folosit în industria pielăriei.

### Distribuția Cr(III) în pielea wet blue

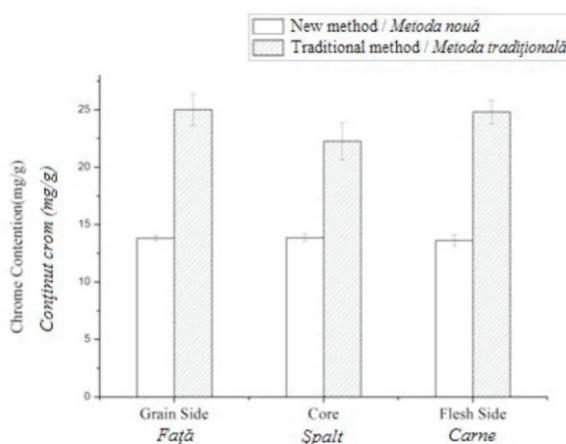


Figure 5. Cr(III) distribution in the wet blue

Figura 5. Distribuția Cr(III) în pielea wet blue

First of all, due to the reduction of chrome application, chrome content in the wet blue which was prepared with new method was obviously less than control (Figure 5). Furthermore, compared with the traditional method, the Cr(III) was more equally distributed.

### Histological Properties of the Wet Blue

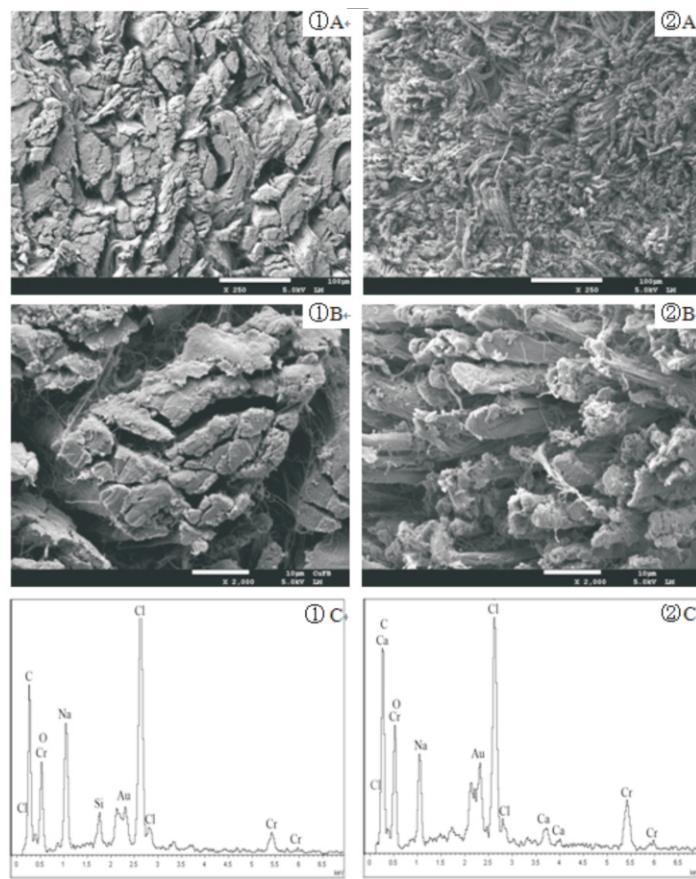


Figure 6. SEM and EDS images of the wet blue  
(1: wet blue obtained from new method, 2: control; A:  $\times 250$ , B:  $\times 2000$ , C: EDS spectra)

Figura 6. Imagini SEM și EDS ale pieilor wet blue  
(1: wet blue obținut prin noua metodă, 2: martor; A:  $\times 250$ , B:  $\times 2000$ , C: spectre EDS)

Figure 6 indicated that the histological differences between sample and control were obvious. For the wet blue prepared by new method, fiber bundles in sample were heavier and thicker. Meanwhile, larger distances were also shown between these fiber bundles. More tightening and compact characters could be discovered. The appearance of the wet blue also presented a full and compact property [23]. Both silicon and chrome were detected through EDS analysis, which indicated the sodium silicate penetrated the hide

În primul rând, din cauza reducerii cantității de crom, conținutul de crom în pielea wet blue tăbăcătă utilizând noua metodă a fost, evident, mai mic decât cel din proba martor (Figura 5). Mai mult decât atât, în comparație cu metoda tradițională, Cr(III) a fost distribuit mai omogen.

### Proprietățile histologice ale pielii wet blue

Figura 6 a indicat că au existat diferențe histologice evidente între probă și martor. În cazul pielii wet blue tăbăcătă utilizând metoda nouă, fasciculele de fibre din probă au fost mai grele și mai groase. Au apărut, de asemenea, distanțe mai mari între aceste fascicule de fibre. S-a observat un caracter mai strâns și compact. Aspectul pielii wet blue a prezentat, de asemenea, plinătate și un caracter compact [23]. S-au detectat siliciul și cromul prin analiza EDS, care a indicat faptul că silicatul de sodiu a pătruns în piele prin

through swelling, and still remained after pickling and tanning process.

gonflare și a rămas în piele după procesele de piclare și tăbăcire.

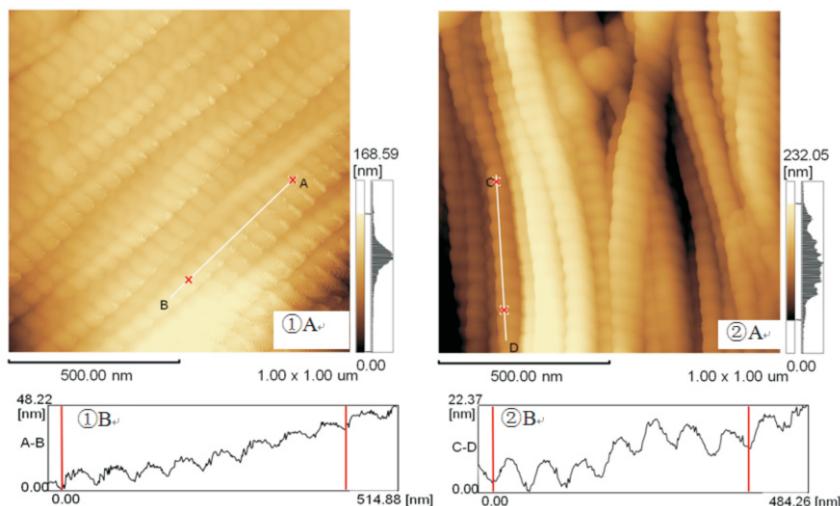


Figure 7. AFM images of the wet blue  
(1: wet blue obtained from new method, 2: control; A: procollagen images, B: D-period)  
Figura 7. Imagini AFM ale pieilor wet blue  
(1: wet blue obținut prin noua metodă, 2: martor; A: imagini procolagen, B: perioada D)

Table 3: D-period in each layer in wet blue  
Tabelul 3: Perioada D în fiecare strat din pielea wet blue

	New method <i>Noua metodă</i> (nm)	Control <i>Martor</i> (nm)
First layer (grain side) <i>Primul strat (față)</i>	56.88±2.31	52.89±0.93
Second layer <i>Al doilea strat</i>	56.23±2.34	52.82±1.04
Third layer <i>Al treilea strat</i>	52.24±1.05	51.94±0.61
Fourth layer <i>Al patrulea strat</i>	52.05±0.90	51.18±2.99
Fifth layer (flesh side) <i>Al cincilea strat (carne)</i>	54.76±0.83	55.68±1.03

Based on the Schmitt model, there are cross striations with 67 nm length in microfibrils, also called '1/4 stagger' or 'D-period'. The cross striations were clearly shown on the AFM images of both sample and control (Figure 7). Furthermore, Table 3 shows that the D-period of microfibrils in each layer of the wet blue presented a similar value compared with the control. It indicated that no obvious collagen structural damage was caused by the new method.

Pe baza modelului Schmitt, au existat striații transversale cu o lungime de 67 nm în microfibriile denumite, de asemenea, „dispunere eșalonată” sau „perioadă D”. Striațile transversale au apărut în mod clar în imaginile AFM atât la probă, cât și la martor (Figura 7). Mai mult, Tabelul 3 arată că perioada D a microfibriilelor din fiecare strat al pielii wet blue a prezentat o valoare similară comparativ cu martorul. Acest lucru a indicat că noua metodă nu a cauzat deteriorări structurale evidente ale colagenului.

**Pollution Load from Swelling and Tanning Process****Încărcarea cu poluanți a efluentilor rezultați din procesele de gonflare și tăbăcire**

Table 4: Environmental impact of new method  
Tabelul 4: Impactul noii metode asupra mediului

	Swelling effluent <i>Efluent de gonflare</i>		Chrome tanning effluent <i>Efluent de la tăbăcirea în crom</i>	
	New method <i>Noua metodă</i>	Control <i>Martor</i>	New method <i>Noua metodă</i>	Control <i>Martor</i>
Chrome content <i>Conținut în crom</i> (mg/L)	--	--	1396±63	3207±91
COD <sub>Cr</sub> CCO <sub>Cr</sub> (mg/L)	2076±34	2187±62	1634±48	1821±66
TS <i>Solide totale</i> (mg/L)	2312±44	3068±36	1474±52	2219±94
Turbidity <i>Turbiditate</i>	6.7±0.1	149.7±10.3	3.2±0.6	56.1±7.3

Table 4 shows that, compared with traditional leather making process, the environmental influence of the new method were obviously reduced, in terms of a lower chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>), a lower total solid content (TS) and a lower turbidity of both swelling and tanning effluents.

As we know, the solubility of sodium silicate is much better than lime. Obviously, for the swelling effluents, the TS and turbidity reduction was mainly caused by the solubility difference. But for the tanning effluents, the TS and turbidity difference was mainly due to the tanning effect of silicon agent, which enhanced the mechanical strength of collagen fibers. Therefore, during pickling and tanning process, the fibers were not released form hides and less leather fiber was found in the tanning effluent. A more clear effluent was obtained from the new leather making process.

**CONCLUSIONS**

A polysilicon byproduct-silicon tetrachloride was hydrolyzed and alkalized successfully, and then sodium silicate was properly prepared. Swelling ability of the sodium silicate was also studied. A new process for wet blue preparation was carried out.

Tabelul 4 arată că, în comparație cu procesul tradițional de tăbăcire a pielii, impactul noii metode asupra mediului a fost redus în mod evident, în ceea ce privește consumul chimic de oxigen mai scăzut (CCO<sub>Cr</sub>), conținutul mai mic de solide totale (TS) și o turbiditate mai mică a efluentelor de gonflare și de tăbăcire.

După cum știm, solubilitatea silicatului de sodiu este mult mai bună decât cea a varului. În mod evident, pentru efluenții de la gonflare, reducerea TS și a turbidității a fost cauzată în principal de diferența de solubilitate. Dar pentru efluenții de la tăbăcire, diferența de TS și turbiditate s-a datorat în principal efectului tanant al agentului pe bază de siliciu, care a sporit rezistența mecanică a fibrelor de colagen. Prin urmare, în timpul proceselor de piclare și tăbăcire, fibrele nu au fost eliberate din piele, iar în efluentul de la tăbăcire au fost găsite mai puține fibre de piele. Din noul proces de tăbăcire a pielii a rezultat un efluent mai limpede.

**CONCLUZII**

Un produs secundar al siliciului policristalin - tetraclorura de siliciu - a fost hidrolizat și alcalinizat cu succes, apoi s-a preparat silicatul de sodiu în mod corespunzător. S-a studiat, de asemenea, capacitatea de gonflare a silicatului de sodiu. S-a dezvoltat un nou

Properties of the wet blue and environmental impact of the new process were also studied. The results showed that swelling ability of these silicate agents were distinctly related with their modulus. The lower the modulus, the better the swelling ability was shown, in terms of a higher relative weight and thickness increase, a better proteoglycan removal and a better silicon absorptivity. Fiber bundles were fully opened while using 5% of low modulus sodium silicate as swelling agent. For the wet blue prepared by new method (half of the chrome salt), an equally qualitative data was shown compared with control. Meanwhile, a lighter surface color, a less and equally distributed Cr(III) were also detected in the wet blue. More compact fiber bundles were shown on the SEM images. No obvious damage was presented in tropocollagen fiber structures through AFM analysis. Furthermore, compared with the traditional process, COD, total solids and turbidity data of both swelling and tanning effluent provided a lower value. The results could provide a feasible way for silicon tetrachloride recycling, also provide valuable references for clean production of leather industry.

#### Acknowledgement

Authors wish to thank to the support of 'the Fundamental Research Funds for the Central Universities', People's Republic of China.

#### REFERENCES

1. Yongmei, L., Pengju, L., Dewei, Y., *Chlor-Alkali Industry*, **2008**, 44, 5, 25-31.
2. Barthe, H., Rösch, L., Weis, J., *Organosilicon Chemistry*, **2008**, 10, 761-778.
3. John, J.E., James E.G., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 15, 2615–2621.
4. Gusev, A.V., Kornev, R.A., Sukhanov, A.Y., *Inorganic Materials*, **2006**, 42, 9, 1023-1026.
5. Yongchun, Y., *Sichuan Nonferrous Metals*, **1999**, 01, 31-37.
6. Sundar, V.J., Rao, J.R., Muralidharan, C., *J Clean Prod*, **2002**, 10, 1, 69–74.
7. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U. et. al., *J Clean Prod*, **2003**, 11, 1, 79–90.
8. Deselnicu, V., Crudu, M., Zainescu, G. et al., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2014**, 14, 3, 147-158.
9. Teng, B., Jian, X.Y., Chen, W.Y., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2013**, 13, 1, 3-12.
10. Niculescu, M. D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2013**, 13, 3, 187-200.
11. Simion, D., Popescu, G. Maruta, C. et al., *ICAMS* **2012**, 171-174.
12. Zainescu, G., Deselnicu, D.C., Ioannidis, I. et al., *ICAMS* **2012**, 71-76.

procedeu de tăbăcire a pieilor wet blue. S-au studiat și proprietățile pielii wet blue și impactul noului proces asupra mediului. Rezultatele au arătat că capacitatea de gonflare a acestor agenți pe bază de silicat a depins în mod clar de modulul acestora. Cu cât a fost mai mic modulul, cu atât mai bună a fost capacitatea de gonflare, în ceea ce privește o creștere relativă mai mare a greutății și grosimii, o capacitate mai bună de îndepărțare a proteoglicanilor și o absorbție mai bună a siliciului. Fasciculele de fibre au fost complet deschise utilizând ca agent de gonflare 5% silicat de sodiu la modul scăzut. În cazul pielii wet blue tăbăcite utilizând metoda nouă (cu jumătate din cantitatea de sare de crom), s-a obținut o calitate egală comparativ cu proba martor. De asemenea, în pielea wet blue s-au detectat o culoare mai deschisă a suprafetei și un conținut de Cr(III) mai redus, distribuit omogen. Imaginele SEM arată fascicule de fibre mai compacte. Analiza AFM a relevat că nu au existat deteriorări evidente în structurile de fibre ale tropocolagenului. Mai mult decât atât, în comparație cu procesul tradițional, CCO, solidele totale și datele de turbiditate ale efluenților de la gonflare și tăbăcire au avut valori mai mici. Rezultatele ar putea oferi o modalitate fezabilă pentru reciclarea tetraclorurii de siliciu, furnizând, de asemenea, referințe valoroase pentru un proces mai curat de fabricare a pielii.

#### Mulțumiri

Autorii doresc să mulțumească pentru sprijin programului „Fonduri de Cercetare Fundamentală pentru Universitățile Centrale”, Republica Populară Chineză.

13. Jie, Z., Chunyan, L., Jinping, L. et. al., *Central South Pharmacy*, **2012**, 10, 6, 421-424.
  14. Dong, Z., Piguo, G., *Physical Testing and Chemical Analysis*, **2005**, 41, 2, 128-129.
  15. Chinese standard: QB/T 2713-**2005**.
  16. Chinese standard: QB/T 2711-**2005**.
  17. Chinese standard: GB11914-89.
  18. Saravanabhan, S., Thanikaivelan, P., Rao, R.J. et. al., *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 3776-3783.
  19. Anjun, X., Qing, H., *Hubei Papermaking*, **2008**, 2, 30-34.
  20. Zhihuan, S., Tanning Chemistry and Technology, Beijing, **2010**.
  21. Greenberg, S.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 24, 6508-6511.
  22. Aquino, A.D., Elia, G.D., Seggiani, M. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 99, 26-36.
  23. Saravanabhan, S., Thanikaivelan, P., Rao, R.J. et. al., *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 1731-1739.
- 

Article received/Data primirii articolului: 13.02.2015

Accepted/Acceptat la data: 31.03.2015