

## A LIMING PROCESS WITH SODIUM SILICATE COMPOUND AS A SWELLING AGENT

### PROCES DE CENUŞĂRIRE CU UN COMPUȘ PE BAZĂ DE SILICAT DE SODIU CA AGENT DE GONFLARE

Xiaoyun JIAN<sup>1</sup>, Bo TENG<sup>1</sup>, Jinwei ZHANG<sup>1</sup>, Yanping GAO<sup>1</sup>, Wuyong CHEN<sup>1,2\*</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

#### A LIMING PROCESS WITH SODIUM SILICATE COMPOUND AS A SWELLING AGENT

**ABSTRACT.** Low modulus sodium silicate was prepared with a polysilicon byproduct-silicon tetrachloride, and used as a swelling agent. Calcium chloride, hydrazine and protease were selected as auxiliaries for the swelling agent. Dosage of the auxiliaries was optimized through the weight increase, thickness increase, proteoglycan removing and skin histology in swelling. Based on the auxiliary optimization, a sodium silicate compound with 67% sodium silicate, 17% hydrazine and 3% protease (SSC swelling agent) was prepared as a swelling agent and its swelling ability was investigated with SEM and proteoglycan removing analysis. Also, the environmental impact of the swelling process was evaluated by total solid of the effluent. The results showed that a comparable opening up of fiber bundles was obtained with 6% SSC swelling agent (based on the unhaired weight) and proteoglycan removal in the skin was improved. Compared with a traditional liming process, there was a less total solid in the effluents. The results could provide a new valuable reference for cleaner swelling process.

**KEY WORDS:** leather making, liming, swelling, sodium silicate, polysilicon

#### PROCES DE CENUSARIRE CU UN COMPUȘ PE BAZA DE SILICAT DE SODIU CA AGENT DE GONFLARE

**REZUMAT.** S-a preparat un silicat de sodiu cu modul mic utilizând un produs secundar al siliciului policristalin - tetraclorura de siliciu - și s-a folosit ca agent de gonflare. Clorura de calciu, hidrazina și proteaza au fost selectate ca auxiliari pentru agentul de gonflare. Dozarea auxiliarilor a fost optimizată determinând creșterea în greutate, creșterea în grosime, gradul de îndepartare a proteoglicanilor și histologia pielii la gonflare. Pe baza optimizării auxiliarilor, s-a preparat un compus de silicat de sodiu cu continut de 67% silicat de sodiu, 17% hidrazina și 3% protează (agent de gonflare SSC) ca agent de gonflare, iar capacitatea acestuia de gonflare a fost investigată prin microscopia SEM și analiza gradului de îndepartare a proteoglicanilor. S-a evaluat, de asemenea, impactul asupra mediului al procesului de gonflare prin determinarea continutului de materii solide totale al efluentei. Rezultatele au aratat că s-a obținut o deschidere a fasciculelor de fibre comparabile utilizând agentul de gonflare SSC în concentrație de 6% (raportat la greutatea pielii fără par), iar îndepartarea proteoglicanilor din piele a fost îmbunătățită. Comparativ cu un proces tradițional de cenusarire, a existat un continut mai mic de materii solide totale în efluenți. Rezultatele ar putea oferi o nouă referință valoroasă pentru un proces de gonflare mai curat.

**CUVINTE CHEIE:** fabricarea pielii, var, gonflare, silicat de sodiu, silicium policristalin

#### UN PROCESSUS DE CHAULAGE EN UTILISANT UN COMPOSÉ DU SILICATE DE SODIUM COMME AGENT GONFLANT

**RÉSUMÉ.** Le silicate de sodium à faible module a été préparé en utilisant un sous-produit de silicium polycristallin - le tétrachlorure de silicium - et utilisé en tant qu'agent de gonflement. Le chlorure de calcium, l'hydrazine et la protéase ont été sélectionnés en tant qu'auxiliaires pour l'agent gonflant. Le dosage des auxiliaires a été optimisé par l'augmentation de poids, l'augmentation de l'épaisseur, l'enlèvement des protéoglycans et l'histologie de la peau gonflée. À base de l'optimisation des auxiliaires, on a préparé un composé de silicate de sodium avec 67% silicate de sodium, 17% hydrazine et 3% protéase (agent gonflant SSC) comme agent de gonflement et sa capacité de gonflement a été étudiée par la microscopie SEM et l'analyse d'enlèvement des protéoglycans. En outre, l'impact environnemental du processus de gonflement a été évalué par la tenue en matières solides totales de l'eluent. Les résultats ont montré qu'une ouverture correspondante des faisceaux de fibres a été obtenue avec 6% agent de gonflement SSC (par rapport au poids de peau épilée) et l'enlèvement des protéoglycans dans la peau est amélioré. Par rapport à un procédé traditionnel de chaulage, il y avait moins solides totales dans les effluents. Les résultats pourraient fournir une nouvelle référence précieuse pour un processus de gonflement plus propre.

**MOTS CLÉS:** fabrication du cuir, chaulage, gonflement, silicate de sodium, silicium polycristallin

## INTRODUCTION

The fiber opening process determines the penetration of chemicals in leather making, also affects the sensory and physical properties of leather. However, some disadvantages of traditional liming are always mentioned by leather chemists, including lower solubility and sludge in liming effluent [1-3].

## INTRODUCERE

Procesul de deschidere a fibrelor determină pătrunderea substanțelor chimice în piele, afectând, de asemenea, proprietățile senzoriale și fizice ale acesteia. Cu toate acestea, chimistii pielari menționează întotdeauna unele dezavantaje ale procesului tradițional de cenușărire, care includ solubilitatea mai mică și prezența nămolului în efluentul de la cenușărire [1-3].

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

To overcome the disadvantages in a traditional liming process, many kinds of lime-free fiber opening agents were discovered [4-5]. One of the lime-free swelling agents was sodium silicate. It had been proved that the fiber opening ability of sodium silicate was comparable to that of a conventional process [6]. Meanwhile, sodium silicate will not have any negative impact for leather. Compared with a traditional liming process, the new process has a lower COD, BOD<sub>5</sub> and total solid (TS) data in swelling effluent [7-8]. In this study, a polysilicon by-product silicon tetrachloride was used as a raw material for preparing a silicate compound with hydrazine and protease to get a moderate swelling. In the process with the compound swelling agent, the fiber opening ability of skin was studied and the environmental impact was evaluated with TS. The results could provide a valuable reference for both polysilicon and leather industry.

## EXPERIMENT

### Materials

Wet salted goatskins were selected as a raw material. The sodium chloride content and humidity of goatskins were respectively 25%~30% and 35%~40%. All the chemicals used in leather making process were commercial grade. Silicon tetrachloride was a polysilicon byproduct collected from Yongxiang polysilicon Limited Liability Company in China. The alkaline protease (2709 protease) was purchased from Long Kete Limited Liability Company in China. Chemicals used for the analysis were all research grade.

### Preparation of Sodium Silicate

100g silicon tetrachloride was added into 300g ice water ( $T = 4^{\circ}\text{C}$ ), and then heated at  $120^{\circ}\text{C}$  to remove the hydrochloric acid. A 10mL water and equal weight sodium hydroxide were added to get sodium silicate solution. The properties of this sodium silicate solution were analyzed according to GB/T 4209-2008 [9]. The results showed the content of Na<sub>2</sub>O and SiO<sub>2</sub> in the sodium silicate

Pentru a depăsi dezavantajele unui proces tradițional de cenușărire, au fost descoperite multe tipuri de agenți fără conținut de var pentru deschiderea fibrelor [4-5]. Unul dintre acești agenți de gonflare fără var a fost silicatul de sodiu. S-a demonstrat că silicatul de sodiu are o capacitate de deschidere a fibrelor comparabilă cu cea obținută printr-un proces convențional [6]. În același timp, silicatul de sodiu nu are niciun impact negativ asupra pielii. Comparativ cu un proces tradițional de cenușărire, noul proces are valori mai mici pentru COD, BOD<sub>5</sub> și materii solide totale (TS) în apele reziduale de la gonflare [7-8]. În acest studiu s-a utilizat ca materie primă un produs secundar al siliciului policristalin, tetraclorura de siliciu, pentru prepararea unui compus silicat cu hidrazină și protează în vederea obținerii unui grad de gonflare moderat. În procesul în care s-a utilizat agentul de gonflare, s-a studiat capacitatea acestuia de deschidere a fibrelor pielii și s-a evaluat impactul asupra mediului prin intermediul conținutului de TS. Rezultatele ar putea oferi o referință valoroasă atât pentru industria siliciului policristalin, cât și pentru industria de pielărie.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale

Ca materie primă s-au selectat piei caprine umed sărate. Conținutul de clorură de sodiu și umiditatea pielor caprine au fost de 25%~30%, respectiv 35%~40%. Toate substanțele chimice utilizate în procesul de fabricare a pielii au fost de calitate comercială. Tetraclorura de siliciu a fost un produs secundar al siliciului policristalin furnizat de compania Yongxiang din China. Proteaza alcalină (protează 2709) s-a achiziționat de la compania Long Kete din China. Toate substanțele chimice utilizate pentru analiză au fost de calitate analitică.

### Prepararea silicatului de sodiu

S-au adăugat 100 g tetraclorură de siliciu în 300 g apă cu gheăță ( $T = 4^{\circ}\text{C}$ ), apoi s-a încălzit la  $120^{\circ}\text{C}$  pentru a elimina acidul clorhidric. S-au adăugat 10 ml apă și hidroxid de sodiu în greutate egală pentru a obține o soluție de silicat de sodiu. Proprietățile acestei soluții de silicat de sodiu au fost analizate conform standardului GB/T 4209-2008 [9]. Rezultatele au arătat că soluția de silicat de sodiu a conținut Na<sub>2</sub>O și SiO<sub>2</sub> în

solution were 12.92% and 15.87%, respectively, modulus was 1.27, total dissolved solid was 28.76% and pH was 13.50.

### Optimization of Auxiliaries for Compound Swelling Agent

Goat skins were soaked as usual, and the soaked skins were unhaired with a neutral protease (1398 protease) according to conventional dip and pile method. The unhaired pelts were cut into pieces along the backbones. The left sides were used for the following trials. 4% sodium silicate, X% auxiliary, and 300% water (based on the weight of unhaired pelt) were added into the drum (2600x950x1450mm) for swelling. The drums were run for 5min per hour in 7 hours then standing overnight. The right sides were prepared with a conventional liming process as a control.

The optimized sodium silicate compound with 67% sodium silicate, 17% hydrazine and 3% protease (SSC swelling agent) was prepared for liming as above process.

### Weight and Thickness of Swelled Pelt

The weight increase was calculated as follows:

$$\text{Weight increase} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100\% \quad (1)$$

where  $w_1$  - weight of unhaired pelt,  $w_2$  - weight of swelled pelt.

The thickness increase was calculated as follows:

$$\text{Thickness increase} = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100\% \quad (2)$$

where  $d_1$  - thickness of unhaired pelt,  $d_2$  - thickness of swelled pelt.

### Histology of Swelled Skin

The skins prepared with swelling agent were cut from the official sampling position. The samples were fixed with neutral formaldehyde over 24h and sliced

propoție 12,92%, respectiv 15,87%; modulul a fost de 1,27, conținutul de materii solide totale dizolvate a fost de 28,76% și pH-ul a fost 13,50.

### Optimizarea auxiliarilor pentru agentul de gonflare

Pielele de capră au fost înmisiate printr-un proces ușor, apoi s-a îndepărtat părul de pe pielele înmisiate utilizând o protează neutră (protează 1398) conform metodei convenționale. Piele gelatină fără păr au fost tăiate în bucăți de-a lungul șirei spinării. Bucățile din partea stângă au fost utilizate pentru experimente. S-au adăugat în butoi (2600x950x1450mm) 4% silicat de sodiu, X% auxiliar și 300% apă (raportat la greutatea pielii gelatină fără păr) pentru gonflare. Butoiul a funcționat 5 minute pe oră timp de 7 ore, apoi a fost lăsat să se odihnească peste noapte. Bucățile din partea dreaptă au fost prelucrate printr-un procedeu convențional cu var și luate ca probe de referință.

Compusul pe bază de silicat de sodiu optimizat cu 67% silicat de sodiu, 17% hidrazină și 3% protează (agent de gonflare SSC) a fost preparat pentru cenușărire conform procesului de mai sus.

### Greutatea și grosimea pielii gelatină gonflate

Creșterea greutății a fost calculată după cum urmează:

unde  $w_1$  - greutatea pielii gelatină fără păr,  $w_2$  - greutatea pielii gelatină gonilate.

Creșterea în grosime a fost calculată după cum urmează:

$$\text{Thickness increase} = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100\% \quad (2)$$

unde  $d_1$  - grosimea pielii gelatină fără păr,  $d_2$  - grosimea pielii gelatină gonilate.

### Histologia pielii gonilate

Pielele prelucrate cu agent de gonflare au fost tăiate conform zonelor standard de eșantionare. Probele au fost fixate cu formaldehidă neutră timp de 24 de ore și

into pieces ( $13\mu\text{m}$ ) with freezing microtome. The samples were then immobilized with protein fluid and stained according to hematoxylin-eosin method. A SZX12 optical microscope (OLYMPUS Company) was used for the observation.

### **Liming with SSC Swelling Agent**

The unhaired skins were cut into sides along the backbones. The left sides were taken for experimental and right sides for control. The experimental process (see Optimization of auxiliaries for compound swelling agent) was carried out with SSC swelling agent (6%). The control swelling was performed according to a conventional liming process.

### **Scanning Electron Microscope Analysis**

The unhaired pelt was cut into two sides along the backbone. One side was limed with SSC swelling agent as a sample. The other side was prepared with a traditional liming process as a control. The samples were then dehydrated with ethyl alcohol and observed with a JSM-5900 scanning electron microscope (Philips Company).

### **Analysis of Proteoglycans in Waste Liquors**

100mL swelling effluent was filtrated and then analyzed for proteoglycan by the method of Mantle, M. *et al.* [10].

### **Analysis of Total Solid in Waste Liquors**

100mL swelled effluent was collected and analyzed for total solid (TS) following the procedure of Albu, L. *et al.* [11].

tăiate în bucăți ( $13\mu\text{m}$ ) cu un microtom cu congelare. Probele au fost apoi imobilizate cu lichid de proteine și s-au colorat cu hematoxilină-eozină. Pentru observare s-a utilizat un microscop optic SZX12 (firma OLYMPUS).

### **Cenușărirea cu agentul de gonflare SSC**

Pieile depărate au fost tăiate în bucăți de-a lungul șirei spinării. Bucările din partea stângă au fost folosite pentru experimente, iar cele din partea dreaptă au fost luate ca probe de referință. Procesul experimental (a se vedea Optimizarea auxiliarilor pentru agentul de gonflare) a fost realizat utilizând agentul de gonflare SSC (6%). Gonflarea probelor martor s-a realizat conform unui procedeu convențional de cenușărire.

### **Analiza prin microscopie electronică de baleaj**

Pieile depărate au fost tăiate în două părți de-a lungul șirei spinării. O parte a fost cenușărită cu agent de gonflare SSC ca probă de testare. Cealaltă parte a fost prelucrată utilizând un procedeu tradițional cu var ca probă martor. Probele au fost apoi deshidratate cu alcool etilic și observate cu un microscop electronic de baleaj JSM-5900 (firma Philips).

### **Determinarea conținutului de proteoglicani din efluenți**

S-au filtrat 100 ml din efluental de la gonflare și apoi s-au analizat pentru determinarea proteoglicanilor prin metoda propusă de Mantle, M. și colab. [10].

### **Determinarea conținutului de solide totale din efluenți**

S-au colectat 100 ml de efluental de la gonflare și s-au analizat pentru determinarea solidelor totale (TS) urmând procedura descrisă de Albu, L. și colab. [11].

## RESULTS AND DISCUSSION

### Optimization of Auxiliaries for Compound Swelling Agent

Table 1: Effect of auxiliaries on the proteoglycan removal  
Tabelul 1: Influența auxiliarilor asupra îndepărtării proteoglicanilor

Sample <i>Proba</i>	Sodium silicate-CaCl <sub>2</sub> <i>Silicat de sodiu-CaCl<sub>2</sub></i>	Sodium silicate-hydrazine <i>Silicat de sodiu-hidrazină</i>	Sodium silicate-2709 protease <i>Silicat de sodiu-protează 2709</i>	Sodium silicate <i>Silicat de sodiu</i>	Control (lime) <i>Martor (var)</i>
Proteoglycan removal / (mg/L) <i>Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor / (mg/l)</i>	41.67	52.59	55.17	39.12	32.68

The effect of liming could be characterized with the proteoglycan removal in liming liquors. The effect of auxiliaries on the proteoglycan removal was shown in Table 1. It indicated that all of the silicate with CaCl<sub>2</sub>, hydrazine and protease presented a better proteoglycan removal ability, compared with a traditional liming process. Among them, hydrazine and protease showed a significant effects, increase of proteoglycan removal was 52.59% and 55.17%, respectively. So, the hydrazine and protease were selected as auxiliaries of SSC swelling agent.

### Optimization of the Dosage of Hydrazine

Table 2: Effect of hydrazine dosage on the swelling ability  
Tabelul 2: Influența dozei de hidrazină asupra capacitatei de gonflare

Dosage of hydrazine* / (%) <i>Doza de hidrazină* / (%)</i>	Weight increase / (%) <i>Creșterea în greutate / (%)</i>	Thickness increase / (%) <i>Creșterea în grosime / (%)</i>	Proteoglycan removal / (mg/L) <i>Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor / (mg/l)</i>
0.5	58.90	50.44	42.34
1.0	70.26	76.4	56.66
1.5	60.11	60.75	52.39
2.0	64.34	50.58	51.62

\*: percentage based on the unhaired weight

\*: procentaj calculat în funcție de greutatea pielii depărate

## RESULTATE ȘI DISCUȚII

### Optimizarea auxiliarilor pentru agentul de gonflare

Efectul cenușăririi poate fi caracterizat prin eliminarea proteoglicanilor din soluția de cenușărire. Influența auxiliarilor asupra eliminării proteoglicanilor este prezentată în Tabelul 1. Acesta arată că toți silicații cu conținut de CaCl<sub>2</sub>, hidrazină și protează au prezentat o capacitate mai bună de îndepărtare a proteoglicanilor, comparativ cu un proces tradițional de cenușărire. Dintre aceștia, cei cu hidrazină și protează au prezentat un efect semnificativ, gradul de îndepărtare a proteoglicanilor crescând până la 52,59%, respectiv 55,17%. Așadar, hidrazina și proteaza au fost selectate ca auxiliari ai agentului de gonflare SSC.

### Optimizarea dozei de hidrazină

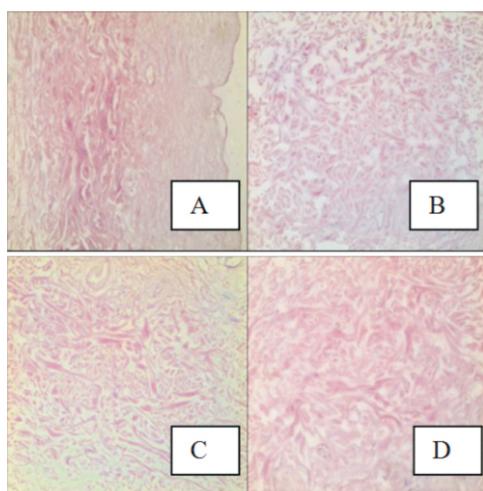


Figure 1. Histological micrographs of samples after fiber opening with sodium silicate and different dosages of hydrazine ( $\times 40$ ): A - 0.5% hydrazine, B - 1.0% hydrazine, C - 1.5% hydrazine, D - 2.0% hydrazine

Figura 1. Micrografiile histologice ale probelor după deschiderea fibrelor cu silicat de sodiu și diferite doze de hidrazină ( $\times 40$ ): A - 0,5% hidrazină, B - 1,0% hidrazină, C - 1,5% hidrazină, D - 2,0% hidrazină

The weight increase and thickness increase, the same as proteoglycan removal, could characterize the effect of skin swelling. Table 2 showed that they were correlated with the dosage of hydrazine. Swelling ability was raised with the dosage and reached to the highest at 1.0%. At the level, the weight increase and thickness increase and proteoglycan removal reached 70.26%, 76.4% and 56.66%, respectively. Also 1.0% hydrazine dosage showed a better fiber opening (Figure 1B). However, the higher dosage of hydrazine might result in a poorer effect of fiber opening (Figure 1C, D). Therefore, 1.0% of hydrazine was used as auxiliary of SSC swelling agent.

#### Optimization of the Dosage of Protease

Table 3: Effect of protease dosage on the swelling ability  
Tabelul 3: Influența dozei de protează asupra capacitatei de gonflare

Dosage of protease* / (%) Doza de protează* / (%)	Weight increase / (%) Creșterea în greutate / (%)	Thickness increase / (%) Creșterea în grosime / (%)	Proteoglycan removal / (mg/L) Gradul de îndepărțare a proteoglicanilor / (mg/l)
0.10	56.33	80.74	49.85
0.15	67.86	78.11	31.59
0.20	70.42	93.33	60.33
0.25	46.15	69.2	49.23

\*: percentage based on the unhaired weight

\*: procentaj pe baza greutății pielii depărate

Similar îndepărtării proteoglicanilor, creșterea în greutate și creșterea în grosime pot caracteriza efectul de gonflare a pielii. Tabelul 2 arată că aceste creșteri au fost corelate cu doza de hidrazină. Capacitatea de gonflare a crescut odată cu doza și a atins maximum la concentrația de 1,0%. La acest nivel, creșterea în greutate, creșterea în grosime și eliminarea proteoglicanilor au ajuns la 70,26%, 76,4%, respectiv 56,66%. De asemenea, doza de 1,0% hidrazină a dus la o mai bună deschidere a fibrelor (Figura 1B). Cu toate acestea, o doză mai mare de hidrazină ar putea conduce la un efect mai slab de deschidere a fibrelor (Figura 1C, D). Prin urmare, hidrazina în proporție de 1,0% a fost utilizată ca auxiliar pentru agentul de gonflare SSC.

#### Optimizarea dozei de protează

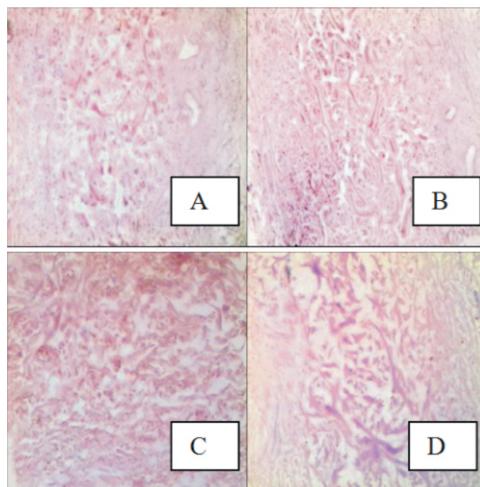


Figure 2. Histological micrographs of samples after fiber opening with sodium silicate and different dosages of protease ( $\times 40$ ): A - 0.1% alkali protease, B - 0.15% alkali protease, C - 0.20% alkali protease, D - 0.25% alkali protease

Figura 2. Micrografile histologice ale probelor după deschiderea fibrelor cu silicat de sodiu și diferite doze de protează ( $\times 40$ ): A - 0,1% protează alcalină, B - 0,15% protează alcalină, C - 0,20% protează alcalină, D - 0,25% protează alcalină

Table 3 indicated the swelling ability of the compound swelling agent was affected with content of the protease. The weight increase, thickness increase and proteoglycan removal of skin were highest at 0.20% protease level, reached 70.42%, 93.33% and 60.33%, respectively. Also, histological micrographs showed that 0.20% protease was sufficient for fiber opening (Figure 2C). Moreover, partial fiber broken was observed when the dosage of protease rose to 0.25% (Figure 2D). Therefore, 0.20% of protease was selected as auxiliary of SSC swelling.

#### Evaluation of Fiber Opening with SSC Swelling Agent

Conform Tabelului 3, capacitatea de gonflare a agentului de gonflare a fost afectată de conținutul de protează. Creșterea greutății, creșterea grosimii și gradul de îndepărțare a proteoglicanicilor din piele au fost mai ridicate la concentrația de protează de 0,20%, ajungând la 70,42%, 93,33%, respectiv 60,33%. De asemenea, micrografile histologice au arătat că o cantitate de 0,20% protează a fost suficientă pentru deschiderea fibrelor (Figura 2C). Mai mult decât atât, s-a observat o rupere parțială a fibrelor atunci când doza de protează a crescut la 0,25% (Figura 2D). Prin urmare, s-a selectat concentrația de 0,20% protează ca auxiliar pentru agentul de gonflare SSC.

#### Evaluarea gradului de deschidere a fibrelor cu agentul de gonflare SSC

Table 4: Proteoglycan removal for pelts  
Tabelul 4: Îndepărțarea proteoglicanicilor din pielea gelatină

Sample <i>Proba</i>	Lime <i>Var</i>	SSC swelling agent <i>Agent de gonflare SSC</i>
Proteoglycan removal / (mg/L) <i>Gradul de îndepărțare a proteoglicanicilor / (mg/l)</i>	33.29	57.44

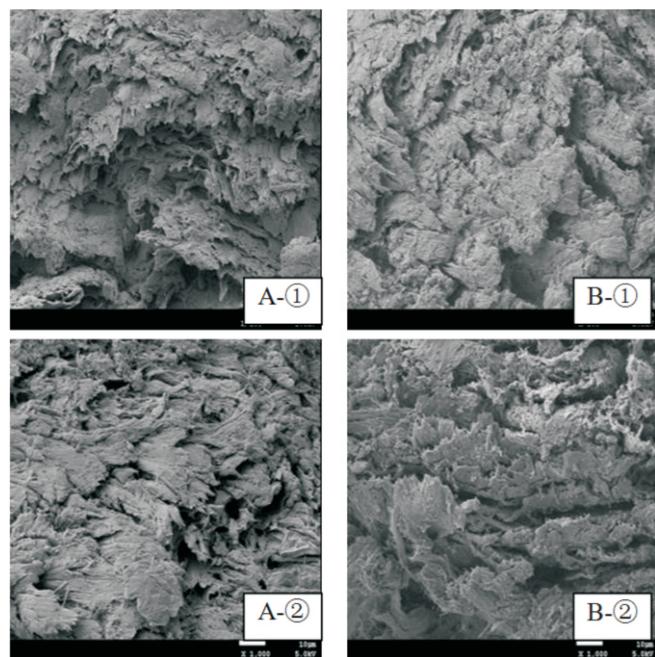


Figure 3. Scanning electron micrographs (SEM) of swelled pelts  
(A: experimental, B: control; : x500, : x1000)

Figura 3. Micrografii electronice (SEM) ale pieilor gelatină gonlate  
(A: probă experimentală, B: martor; : x500, : x1000)

After optimization, a sodium silicate compound with 67% sodium silicate, 17% hydrazine and 3% protease (SSC swelling agent) was prepared and used for liming process. The liming process was performed with 6% SSC swelling agent (based on the unhaired weight). The control swelling was carried out according to a conventional liming process. Proteoglycan removal of skin with SSC swelling agent was shown in Table 4. The SSC swelling agent resulted in much more proteoglycan removal (57.44 mg/L), compared with the control (33.29 mg/L), showing a better liming effect with the swelling agent. Also, SEM images showed a comparable void spaces in fiber bundles for the experimental and control (see Figure 3A, B), indicating the same opening up of fiber bundles with the SSC swelling agent as the usual liming process.

După optimizare, s-a preparat un compus pe bază de silicat de sodiu cu conținut de 67% silicat de sodiu, 17% hidrazină și 3% protează (agent de gonflare SSC) și s-a utilizat în procesul de cenușărire. Acesta a fost efectuat utilizând 6% agent de gonflare SSC (în raport cu greutatea pielii fără păr). Gonflarea probei martor s-a realizat conform unui proces convențional de cenușărire. Gradul de îndepărtare a proteoglicanilor din piele cu agentul de gonflare SSC a fost prezentat în Tabelul 4. Agentul de gonflare SSC a dus la îndepărtarea unei cantități mai mari de proteoglicani (57,44 mg/l), comparativ cu martorul (33,29 mg/l), utilizarea agentului de gonflare prezentând un efect de cenușărire mai bun. De asemenea, imaginile SEM au arătat că spațiile goale dintre fasciculele de fibre sunt comparabile (vezi Figura 3A, B) pentru probe și martor, indicând aceeași deschidere a fasciculelor de fibre cu agentul de gonflare SSC ca în cazul utilizării procesului de cenușărire convențional.

**Environmental Impact with SSC Swelling Agent****Impactul asupra mediului la utilizarea agentului de gonflare SSC**

Table 5: TS in waste liquor  
Tabelul 5: Conținutul de materii solide totale al efluentului

Sample <i>Proba</i>	Lime <i>Var</i>	SSC swelling agent <i>Agent de gonflare SSC</i>
TS / (g/100mL) <i>Materii solide totale / (g/100 ml)</i>	1.5763	1.0547

As shown in Table 5, the TS of the experimental was lower (1.0547g/100mL) and decreased by 33% compared with the control. Usually, lime is a major contributor for TS in a waste liquor of liming process due to its lower solubility. Since there was no lime in SSC swelling agent, TS from lime was eliminated in the waste liquor. Only some hair and small pieces of fiber were observed in the experimental liquor.

**CONCLUSION**

A sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{O}$  12.92%,  $\text{SiO}_2$ , 15.87%, modulus 1.27) was prepared with a silicon tetrachloride from a polysilicon by-product. Then, the sodium silicate was composited with hydrazine and protease to get a new swelling agent (67% sodium silicate, 17% hydrazine, 3% protease). The compound showed a better swelling effect with comparable void spaces in fiber bundles. Also, there was less total solid in the swelling effluents, showing this swelling process with the compound is a cleaner process.

**Acknowledgement**

The authors wish to thank Doctoral Scientific Fund Project of the Ministry of Education (Item No. 20130181130009) for finance support.

Așa cum arată Tabelul 5, valoarea solidelor totale ale probelor experimentale a fost mai mică (1,0547g/100 ml) și a scăzut cu 33% comparativ cu proba martor. De obicei, varul are o contribuție majoră la conținutul de TS din efluentul de la cenușărire din cauza solubilității sale mai mici. Din moment ce agentul de gonflare SSC nu conține var, s-au eliminat TS provenite de la var din efluentul rezultat. S-a observat doar prezența părului și a unor bucăți mici de fibre în efluentul rezultat din procesul experimental.

**CONCLUZII**

S-a preparat un silicat de sodiu ( $\text{Na}_2\text{O}$  12,92%,  $\text{SiO}_2$ , 15,87%, modulul 1,27) utilizând tetrachlorură de siliciu dintr-un produs secundar al siliciului policristalin. Silicatul de sodiu a fost apoi amestecat cu hidrazină și protează pentru a obține un nou agent de gonflare (67% silicat de sodiu, 17% hidrazină, 3% protează). Compusul a prezentat un efect de gonflare mai bun, cu un nivel comparabil al spațiilor goale dintre fasciculele de fibre. De asemenea, au existat mai puține materii solide totale în efluenții de la gonflare, indicând că acest proces de gonflare care utilizează compusul dezvoltat este un proces mai curat.

**Mulțumiri**

Autorii doresc să mulțumească Ministerului Educației pentru sprijinul finanțier acordat prin intermediu Proiectului de Finanțare a Cercetării Științifice în cadrul Doctoratelor (nr. 20130181130009).

## REFERENCES

1. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., *J. Trends Biotechnol.*, **2004**, 22, 4, 181-188.
  2. Huber, C.F., Satyendra, M.D., *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **1990**, 85, 8, 276-286.
  3. Albu, L., Popescu, M., Deselnicu, V., Albu, E., Zainescu, G., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 3, 211-220.
  4. Saravanabhan, S., Aravindhan, R., Thanikaivelan, P., Chandrasekaran, B., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2003**, 87, 4, 149-158.
  5. Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **2000**, 84, 6, 276-284.
  6. Saravanabhan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 10, 3776-3783.
  7. Saravanabhan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., *J. Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 5, 1731-1739.
  8. Saravanabhan, S., Thanikaivelan, P., Rao, J.R., Nair, B.U., *J. Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 10, 3776-3783.
  9. GB/T 4209-2008, Sodium Metasilicate, Chinese Standard.
  10. Mantle, M., Allen, A.A., *Biochem. Soc. Trans.*, **1978**, 6, 3, 607-9.
  11. Albu, L., Zainescu, G., Voicu, P., Ding, Z.W., Pang, X.Y., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2012**, 12, 4, 271-284.
- 

Article received/Data primirii articolului: 03.04.2015

Accepted/Acceptat la data: 11.06.2015