

# THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PICKLING OF SHEEPSKINS USING DICARBOXYLIC ACIDS

## INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA PICLĂRII PIEILOR OVINE FOLOSIND ACIZI DICARBOXILICI

Stelian Sergiu MAIER<sup>1\*</sup>, Viorica DESELMICU<sup>2</sup>, Vasilica MAIER<sup>1</sup>, Olga NICULESCU<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>National R&D Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu str., 031215, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

### THE INFLUENCE OF SOME TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PICKLING OF SHEEPSKINS USING DICARBOXYLIC ACIDS

**ABSTRACT.** The paper presents a study on the ability of a mixture of dicarboxylic acids to induce pickling effects on sheepskins. The mixture comprising 60% glutaric acid, 20% adipic acid and 20% succinic acid may decrease the shrinkage temperature of the dermis with 20 to 25C (from approximately 61C to about 37C), when 2 to 4 g/L are used. Based on polynomial models developed starting from a complete factorial experiment  $2^3$ , the influential factors are discussed, and the correlations between factors are highlighted.

**KEY WORDS:** sheep pelts, pickling, dicarboxylic acids.

### INFLUENȚA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA PICLĂRII PIEILOR DE OVINE FOLOSIND ACIZI DICARBOXILICI

**REZUMAT.** Lucrarea prezintă un studiu asupra capacitatea unui amestec de acizi dicarboxilici de a induce efecte de piclare asupra pieilor ovine. Amestecul compus din 60% acid glutaric, 20% acid adipic și 20% acid succinic poate reduce temperatura de contractie a dermei cu 20-25C (de la aproximativ 61C până la 37C), când se folosesc 2-4 g/L. Pe baza modelelor polinomiale dezvoltate plecând de la un experiment factorial complet  $2^3$ , se pun în discuție factorii de influență, și se evidențiază corelațiile dintre factori.

**CUVINTE CHEIE:** blănuri de ovine, piclare, acizi dicarboxilici.

### L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES TECHNOLOGIQUES SUR LE DÉCAPAGE DES PEAUX DE MOUTONS AVEC DES ACIDES DICARBOXYLIQUES

**RÉSUMÉ.** L'article présente une étude sur la capacité d'un mélange d'acides dicarboxyliques à induire des effets de décapage sur les peaux de moutons. Le mélange composé d'acide glutarique 60%, d'acide adipique 20% et d'acide succinique 20% peut réduire la température de rétrécissement du derme avec 20-25C (d'environ 61C à 37C), lors de l'utilisation de 2-4 g/L. Sur la base des modèles polynomiaux développés à partir d'une expérience factorielle complète  $2^3$ , on discute des facteurs d'influence, et on met en évidence les corrélations entre les facteurs.

**MOTS CLÉS:** fourrure de moutons, décapage, acides dicarboxyliques.

## INTRODUCTION

In classical fur processing technologies, pickling accomplishes two distinctive functions: (i) dermal tissue "breaking-up", by eliminating acid soluble components and by a moderate hydrolysis of scleroproteins, and (ii) regulation of the sign and the level of the superficial charge of collagenous fibres, in order to prepare them for the reaction with cationic chrome III complex salts. Through the first cited function, fur pickling replaces the effects of liming, which cannot be applied on pelts. The second function assures the proper difference between the float pH and the isoelectric pH of the dermal collagen, in order to disfavour the reaction with chromium salts in the first stages of tanning, favouring the diffusion of those salts

## INTRODUCERE

În cadrul tehnologiilor clasice de prelucrare a blănurilor, operația de piclare îndeplinește două funcții distincte: (i) „afânarea” țesutului dermic, prin eliminarea componentelor solubile în acid și prin hidroliză moderată a scleroproteinelor și (ii) reglementarea semnului și a nivelului de încărcare superficială a fibrelor de colagen, pentru a le pregăti pentru reacția cu săruri complexe cationice de crom III. Prin intermediul primei funcții, piclarea blănii înlătărește efectele cenușăririi, care nu poate fi aplicată la blănuri. A doua funcție asigură diferența corespunzătoare între pH-ul flotei și pH-ul izoelectric al colagenului dermic, în scopul de a defavoriza reacția cu săruri de crom în primele etape ale tăbăcirii, favorizând difuzarea acestor săruri în interiorul dermei.

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

inside the dermis.

Usually, for fur pickling, low molecular organic acids are used. One of their drawbacks is related to their slow and limited breaking-up action, based especially on the hydrolytic effect. Regarding the superficial charge regulating function, the low molecular organic acids are appropriate to install a significant polycationic state of collagen fibres.

Due to the mentioned drawback, low molecular organic acids do not assure an advanced "cleaning-up" of the dermis, on the contrary, they tend to precipitate noncollagenous proteins inside the dermis. As a consequence, furs with heavy weight, with stiff and incomplete tanned dermis are obtained. To prevent these negative effects, a stronger hydrolytic action must be induced, either by a prolonged pickling duration, or by an important addition of strong inorganic acids. In these conditions, the risks of hair or wool loosening and of dermis strength decay are difficult to avoid.

A significant improvement of the dermal tissue breaking-up may be obtained if, during the pickling, a mild lyotropic swelling is induced. In this respect, acetic acid may be used, but the effective concentration needed to install lyotropic effect must be very low, situated under the active concentration to accomplish the second function of pickling. An advantageous compromise may be achieved by using dicarboxylic acids having low and medium molecular weight. These acids are strong enough to act as pickling agents and are lyotropic actives at higher concentrations.

The aim of the present paper is to establish a mathematical model of the fur pickling action of a mixture of C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub> dicarboxylic acids. Based on the derived model, the interpretation of the influential factors on pickling will be provided in practical terms.

## MATERIALS AND METHODS

All the experiments have been done on 40 50 dm<sup>2</sup> Drysdale sheep raw skins, cured by wet-salting, pre-processed following classical treatments before pickling. Before the pickling tests, the skins were drained by centrifugation and then sheared at 30 mm wool length.

De obicei, la piclarea blănii se utilizează acizi organici cu masă moleculară mică. Unul dintre neajunsurile acestora este legat de acțiunea lor de afânare lentă și limitată, în special datorită efectului de hidroliză. În ceea ce privește funcția de ajustare a încărcării superficiale, acizii organici cu masă moleculară mică sunt potriviti pentru a induce o stare policationică semnificativă a fibrelor de colagen.

Din cauza dezavantajului menționat, acizii organici cu masă moleculară mică nu asigură o „curătare” avansată a dermei, ci dimpotrivă, au tendința de a precipita proteinele necolagenice din interiorul dermei. Ca o consecință, se obțin blănuri cu greutate mare, cu dermă rigidă și incomplet tăbăcătă. Pentru a preveni aceste efecte negative, trebuie indusă o acțiune hidrolitică mai puternică, fie printr-o durată prelungită a piclării, fie printr-un adaos important de acizi anorganici puternici. În aceste condiții, riscurile desprinderii părului sau a lânii și diminuarea puterii dermei sunt greu de evitat.

O îmbunătățire semnificativă a afânării țesuturilor dermice poate fi obținută dacă în timpul piclării se induce un efect ușor de umflare liotropică. În acest sens, se poate folosi acidul acetic, dar concentrația efectivă necesară pentru a instala efectul liotropic trebuie să fie foarte mică, situată sub concentrația activă pentru a realiza a doua funcție a piclării. Se poate obține un compromis avantajos utilizând acizii dicarboxilici cu masă moleculară mică și medie. Acești acizi sunt suficient de puternici pentru a acționa ca agenți de piclare și sunt liotropic activi la concentrații mai mari.

Scopul lucrării de față este de a stabili un model matematic al acțiunii de piclare a blănii pentru un amestec de acizi dicarboxilici C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub>. Pe baza modelului derivat, se va oferi în termeni practici interpretarea factorilor de influență asupra piclării.

## MATERIALE ȘI METODE

Toate experimentele au fost efectuate pe piei crude de ovine Drysdale 40 50 dm<sup>2</sup>, tratate prin sărare umedă, pre-tratație utilizând tratamentele clasice înainte de piclare. Înainte de teste de piclare, pieile au fost stoarse prin centrifugare și apoi tăiate la o lungime a lânii de 30 mm.

The chemicals used were of technical grade. In the pickling float, a pre-solved mixture of 60% glutaric acid, 20% adipic acid and 20% succinic acid was introduced. This composition was found to be optimal for sheepskin processing, in a previous study. By chemical analysis, the ratio of ionized carboxyl groups in the mixture was found to be 70%. The variation of the pH against the concentration of the pre-solved mixture of dicarboxylic acids may be calculated using the mathematical relation (1):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -0.041 \times \log(3.214 \times \text{Total acids concentration (g/L)}) \\ \text{pH} &= -0.041 \times \log(3.214 \times \text{Concentrația totală de acizi (g/L)}) \end{aligned} \quad (1)$$

The variation of the solubility of the acid mixture in the salt pickling float, versus the float temperature, was found to be given by the mathematical relation (2):

$$\begin{aligned} \text{Solubility (g/L)} &= 4.826 \times \log(1.559 \times \text{Temperature (°C)}) \\ \text{Solubilitate (g/L)} &= 4,826 \times \log(1,559 \times \text{Temperatura (°C)}) \end{aligned} \quad (2)$$

The experiments were performed based on an experimental design of complete factorial type [1], CFE  $2^3$ , with the following influential factors as variables:

$z_1$  – the density of the salt pickling float, in g/mL;

$z_2$  – the amount of dicarboxylic acid mixture introduced in the pickling float, in g/L;

$z_3$  – the duration of the pickling treatment, in hours.

The experimental measured parameters at the end of each pickling test were:

$y_1$  – the shrinkage temperature of the pickled dermis,  $T_c$ , in °C;

$y_2$  – the pH of the final pickling float, in abstract units.

The values of the real and encoded variables involved in the experimental design are summarized in Table 1. Table 2 presents the CFE  $2^3$  experimental matrix and the measured response values.

S-au folosit substanțe chimice tehnice. În flota de piclare s-a introdus un amestec de acid glutaric 60%, acid adipic 20% și acid succinic 20% dizolvat în prealabil. Această compoziție s-a dovedit a fi optimă pentru prelucrarea pieilor de ovine într-un studiu anterior. Prin analize chimice, raportul de grupări carboxil ionizate în amestec s-a dovedit a fi de 70%. Variația pH-ului față de concentrația de amestec de acizi dicarboxilici dizolvat în prealabil poate fi calculată utilizând relația matematică (1):

Variația solubilității amestecului de acizi în flota salină, față de temperatura flotei, este dată de relația matematică (2):

Experimentele s-au efectuat pe baza unei proiectări experimentale de tip factorial complet [1], EFC  $2^3$ , cu următorii factori de influență ca variabile:

$z_1$  – densitatea flotei saline de piclare, în g/mL;

$z_2$  – cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici introdusă în flota de piclare, în g/L;

$z_3$  – durata tratamentului de piclare, în ore.

Parametrii experimentali măsuраți la sfârșitul fiecărei încercări de piclare au fost:

$y_1$  – temperatura de contractie a dermei la finalul piclării,  $T_c$ , în °C;

$y_2$  – pH-ul final al flotei de piclare, în unități abstracte.

Valorile variabilelor reale și codate implicate în proiectarea experimentală sunt prezentate în Tabelul 1. Tabelul 2 prezintă matricea experimentală EFC  $2^3$  și valorile parametrilor măsuраți.

Table 1: The real and the coded variables in the experimental design

Tabelul 1: Variabile reale și codate în proiectarea experimentală

No. Nr.crt.	Influential factor, $z_i$ <i>Factor de influență, <math>z_i</math></i>	Measuring Units <i>Unitate de măsură</i>	Variation range <i>Interval de variație</i>	Encoded values, $x_i$ <i>Valori codate, <math>x_i</math></i>
1.	Pickling salt float density <i>Densitatea flotei saline de piclare</i>	g / mL	1.025 ÷ 1.042	1.025      1.042
2.	Amount of dicarboxylic acids mixture <i>Cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici</i>	g / L	1 ÷ 5	1      5
3.	Duration of pickling <i>Durata piclării</i>	hours <i>ore</i>	18 ÷ 36	18      36

Table 2: The matrix of the CFE  $2^3$  experimental designTabelul 2: Matricea proiectării experimentale EFC  $2^3$ 

No. Nr.crt.	Encoded variables <i>Valori codate</i>				Values of the influential factors <i>Valorile factorilor de influență</i>			Measured responses <i>Parametri măsuраti</i>	
	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$z_1$ Factors: <i>Factori:</i>	$z_2$ Density, g / mL <i>Densitate,</i> g / mL	$z_3$ Amount, g / L <i>Cantitate,</i> g / L	$y_1$ $T_c$ Duration, hours <i>Durată,</i> ore	$y_2$ Final pH <i>pH final</i>
					Measuring units: <i>Unități de măsură:</i>	<i>Densitate,</i> g / mL	<i>Cantitate,</i> g / L	<i>Durată,</i> ore	
1.	+ 1	- 1	- 1	- 1	1.025	1.0	18	39	4.5
2.	+ 1	+ 1	- 1	- 1	1.042	1.0	18	37	4.5
3.	+ 1	- 1	+ 1	- 1	1.025	5.0	18	38	3.5
4.	+ 1	+ 1	+ 1	- 1	1.042	5.0	18	38	3.6
5.	+ 1	- 1	- 1	+ 1	1.025	1.0	36	39	4.3
6.	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	1.042	1.0	36	47	4.3
7.	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	1.025	5.0	36	29	4.0
8.	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	1.042	5.0	36	31	4.0

All of the eight experimental runs comprised in the design matrix were performed based on the same technological procedure, described below. In order to control the float temperature and the mixing regime, a Dose VGI 30557 (1200 mm diameter, 500 mm width) stainless steel experimental drum has been used. Only the central parts of the preprocessed sheepskins were used, in order to prevent wool fulling and the legs knotting during the prolonged mixing. The generic recipe and procedure in the pickling runs are stipulated below.

#### Pickling:

1000 % float, 18 20C;

40 g/L industrial salt for the initial float density of 1.025 g/mL;

Toate cele opt teste experimentale cuprinse în matricea de proiectare s-au efectuat pe baza aceleiași proceduri tehnologice, descrise mai jos. Pentru a controla temperatura flotei și regimul de amestecare, s-a utilizat ca echipament un butoi din oțel inoxidabil Dose VGI 30557 (1200 mm diametru, 500 mm lățime). S-au utilizat doar părțile centrale ale pieilor ovine pretrătate, pentru a preveni împâslirea și înnodarea lânii în timpul amestecării prelungite. Rețeta generică și procedura folosite în testele de piclare sunt prezentate mai jos.

#### Piclare:

Raport de flotă 1000 %; 18 20C;

40 g/L sare industrială pentru atingerea densității inițiale a flotei de 1,025 g/mL;

65 g/L sare industrială pentru atingerea

65 g/L industrial salt for the initial float density of 1.042 g/mL;

- the sheepskins are introduced in the thermostated float;

- 60 min. running at 5 rot./min.;

X g / L dicarboxylic acids mixture, pre-solved in hot water;

- the X value is concordant with the  $z_2$  figures in Table 2;

- 60 min. running at 6 rot./min.;

- Y – 1 hours running at 4 rot./min.; the Y value is concordant with  $z_3$  figures in Table 2;

- the pickled sheepskins are drawn out of the float and are drained by centrifugation; seven samples are cut from different pickled skins and the shrinkage temperature is measured; a sample of pickling float is taken and successively filtered through G0, G1 and G3 glass frits, and then the pH of the final float is also measured, instrumentally.

To prevent the overswelling of the pickled skin samples, the shrinkage temperature is determined using a Giuliani IG/TG shrinkage tester, in a solution of 110 g/L NaCl, with an addition of 145 g/L glycerin. Before the  $T_c$  measurement, the skin samples must be completely shaved.

In order to prevent any interference, surfactants and lubrication agents have not been added in the pickling float. In this way, only the dicarboxylic acids are influencing the final float pH and the shrinkage temperature of the pickled sheepskins.

The obtained responses values, together with the experimental design matrix, were numerically processed by using MS Excel 2007 software application, based on algorithms described in [2] and [3]. The resulted polynomial models have been statistically tested by using t-Student test, for the coefficients signification level, and by using Fisher test, for the model adequacy. The structure of the adequate models, represented in encoded variables,  $x_i$ , are discussed in the next section of the paper. The graphical expressions of the named models are then represented in terms of the natural variables,  $z_i$ , in order to become useful for practitioners.

densității inițiale a flotei de 1,042 g/mL;

- Pielele ovine sunt introduse în flota termostatată;

- rotire 60 min. la 5 rot./min.;

X g/L amestec de acizi dicarboxilici, dizolvat în prealabil în apă fierbinte;

- Valoarea X este în concordanță cu cifrele  $z_2$  din Tabelul 2;

- rotire 60 min. la 6 rot./min.;

- Y – rotire 1 oră la 4 rot./min.; valoarea Y este în concordanță cu cifrele  $z_3$  din Tabelul 2;

- Se scot pielele de ovine piclate din flotă și se storc prin centrifugare; se taie șapte probe din diferite piei piclate și se măsoară temperatura de contractie; se ia o probă din flota de piclare și se filtrează succesiv prin frite de sticlă G0, G1 și G3, apoi se măsoară instrumental pH-ul final al flotei.

Pentru a preveni umflarea peste măsură a probelor de piele piclată, se determină temperatura de contractie cu ajutorul unui aparat Giuliani IG/TG, într-o soluție de 110 g/L NaCl, cu un adaos de 145 g/L glicerină. Înainte de măsurarea  $T_c$ , probele de piele trebuie să fie complet făltuite.

Pentru a preveni orice interferență, nu s-au adăugat tensioactive și agenții de ungere în flota de piclare. În acest fel, doar acizii dicarboxilici influențează pH-ul final al flotei și temperatura de contractie a pieilor ovine piclate.

Valorile parametrilor obținuți, împreună cu matricea proiectării experimentale s-au prelucrat numeric utilizând aplicația MS Excel 2007, pe baza algoritmilor descriși în [2] și [3]. Modelele polinomiale rezultate au fost testate statistic, utilizând testul Student, pentru nivelul de semnificație al coeficientilor, și testul Fisher, pentru compatibilitatea modelului. Structura modelelor compatibile, reprezentată în variabile codate,  $x_i$ , sunt discutate în secțiunea următoare a lucrării. Expresiile grafice ale modelelor sunt apoi reprezentate în funcție de variabile naturale,  $z_i$ , pentru a fi utile practicienilor.

## RESULTS AND DISCUSSION

The polynomial models associated to the two experimental responses are given in Table 4, in both encoded and natural variables. The mathematical relations used to derive the coefficients of the models in natural variables are presented below.

- The general relations used to transform encoded variables into natural ones are:

$$x_i = \frac{z_i z_0}{z_{\max} - z_{\min}} = \frac{2(z_i - z_0)}{z_{\max} - z_{\min}} = k \cdot z_i - k \cdot z_{0i} \quad (3)$$

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

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

$$\text{where: } k_i = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_i}, \quad k_j = \frac{2}{(z_{\max} - z_{\min})_j} \quad (4)$$

- The variables  $x_i$  and  $x_{ij}$  given by relations (3) and (4) are to be replaced in the polynomial models expressed in encoded variables.

In order to make calculation easier, data from Table 3 may be used.

## REZULTATE ŞI DISCUȚII

Modelele polinomiale asociate celor două serii experimentale sunt prezentate în Tabelul 4, în variabile codate și naturale. Relațiile matematice utilizate pentru a deriva parametrii modelelor în variabilele naturale sunt prezentate mai jos.

- Relațiile generale utilizate pentru a transforma variabilele codate în cele naturale sunt:

- Variabilele  $x_i$  și  $x_{ij}$  date de relațiile (3) și (4) urmează să fie înlocuite în modelele polinomiale exprimate în variabile codate.

Pentru a efectua mai ușor calculul, pot fi utilizate datele din Tabelul 3.

Table 3: Values of natural variables  
Tabelul 3: Valorile variabilelor naturale

Coefficients <i>Parametri</i>	$z_1$ g / mL	$z_2$ g / L	$z_3$ hours ore
$z_{\max}$	1.042	5	36
$z_{\min}$	1.025	1	18
$z_0 = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$	1.033	3	27
$z_{\max} - z_{\min}$	0.017	4	18
$k = \frac{2}{z_{\max} - z_{\min}}$	117.647	0.500	0.111

Table 4: The polynomial models derived for sheepskin pickling using dicarboxylic acids  
 Tabelul 4: Modelele polinomiale pentru piclarea pieilor de ovine cu acizi dicarboxilici

The models in encoded variables, $x_i$ <i>Modelele în variabile codate, <math>x_i</math></i>
$y_1 = 37.25 + x_1 - 3.25x_2 - 0.75x_3 - 0.5x_1x_2 + 1.5x_1x_3 - 3.25x_2x_3 - x_1x_2x_3$ $y_2 = 4.09 + 0.01x_1 - 0.31x_2 + 0.06x_3 + 0.01x_1x_2 - 0.01x_1x_3 + 0.16x_2x_3 - 0.01x_1x_2x_3$
<b>The models in natural variable, <math>z_i</math> (in influential factors)  <i>Modelele în variabile naturale, <math>z_i</math> (în factori de influență)</i></b>
$y_1 = 180.63z_1 + 2058.82z_2 + 64.00z_3 - 147.06z_1z_2 - 6.67z_1z_3 - 62.09z_2z_3 - 6.53z_1z_2z_3 - 9206.08$ $y_2 = 110.33 - 3.01z_1 - 102.94z_2 - 2.44z_3 + 2.94z_1z_2 + 0.08z_1z_3 + 2.37z_2z_3 - 0.08z_1z_2z_3$

To ease the interpretation of the influences of the experimental variables on the measured responses, the validated models in natural variables are graphically represented in Figures 1 to 4. The resulted curve families are similar with those expressed in encoded variables and therefore the following discussion of the results may be done based on the simpler polynomial models in encoded variables.

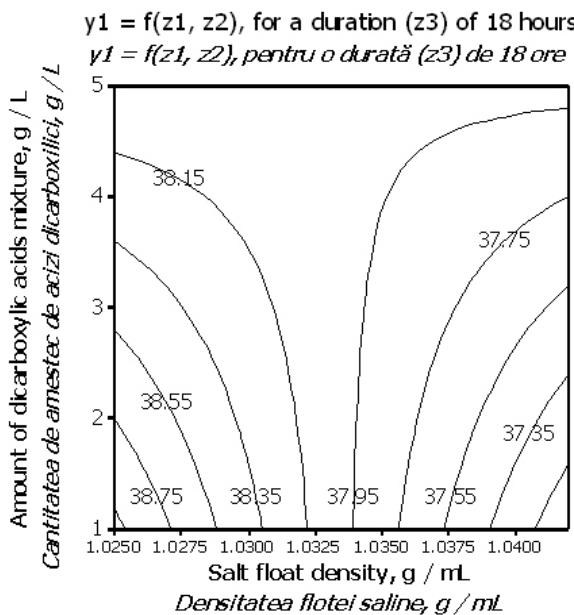


Figure 1. The dependence of shrinkage temperature of the pickled sheepskins on the variations of float density and of the amount of dicarboxylic acids

Figura 1. Dependența temperaturii de contractie a pieilor ovine piclate în funcție de variațiile densității flotei și ale cantității de acizi dicarboxilici

Pentru a ușura interpretarea influențelor variabilelor experimentale asupra parametrilor măsuраti, modelele validate în variabile naturale sunt reprezentate grafic în Figurile 1-4. Grupurile de curbe rezultate sunt similare cu cele exprimate în variabile codate și, prin urmare, discuția rezultatelor ce urmează se poate face pe baza modelelor polinomiale mai simple în variabile codate.

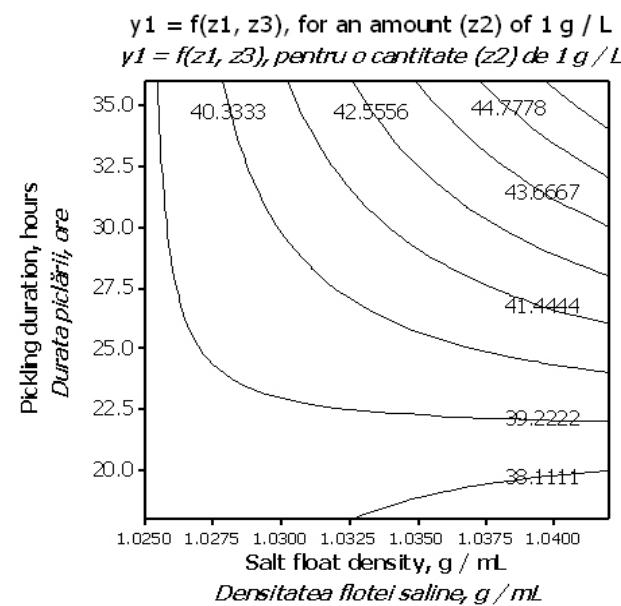


Figure 2. The dependence of shrinkage temperature of the pickled sheepskins on the variations of float density and of pickling duration

Figura 2. Dependența temperaturii de contractie a pieilor ovine piclate în funcție de variațiile densității flotei și de durata piclării

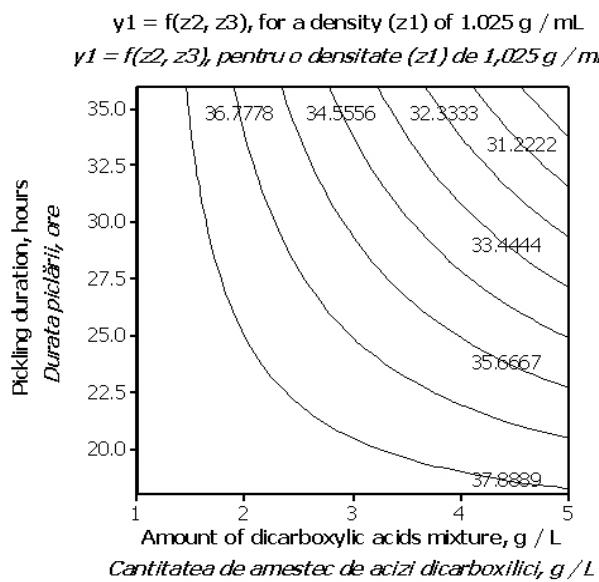


Figure 3. The dependence of shrinkage temperature of the pickled sheepskins on the variations of the amount of dicarboxylic acids and of pickling duration

Figura 3. Dependența temperaturii de contractie a pieilor ovine piclate în funcție de variațiile cantității de acizi dicarboxilici și ale duratei piclării

#### The Attained Values of Shrinkage Temperatures of the Pickled Sheepskins

Shrinkage temperature of the pickled sheepskins dermis may be considered as a rating index for the degree of tissue breaking-up. Lower values indicate an effective elimination of noncollagenous components. Usually, a decrease from 63 to 36°C is accepted, but values below 40°C must be avoided in order to prevent an irreparable hydrolytic attack on collagen fibres. Exaggerated decreases of dermis shrinkage temperature may be avoided by using fatty matters as protective solutions, but in the present study the aim is to highlight the trend and the amplitude of the physical-chemical effects induced by the use of dicarboxylic acid mixture as pickling agent.

Based on the sign and the value of the coefficients in the polynomial model, the effects of using dicarboxylic acids mixture in pickling float may be summarized as follows.

(1) – The most influential factor on the value of shrinkage temperature of the pickled sheepskins is  $b_2 = -3.25$ . It indicates that by increasing the amount of dicarboxylic acids mixture in the pickling float, the

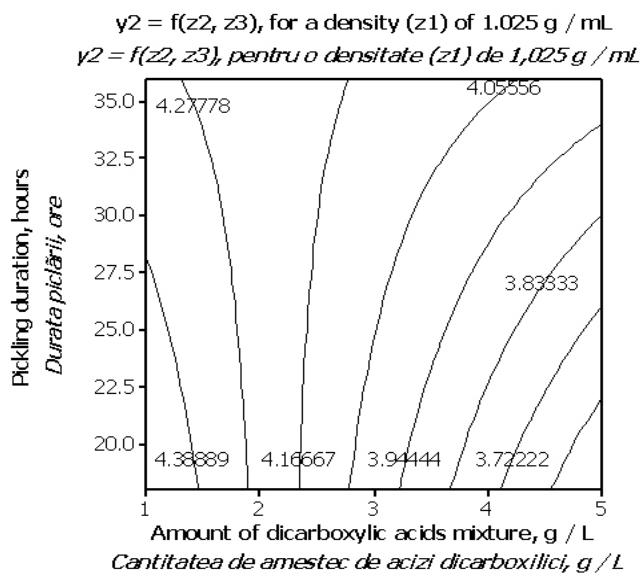


Figure 4. The dependence of the final pH of the pickling float on the variations of the amount of dicarboxylic acids and of pickling duration

Figura 4. Dependența pH-ului final al flotei de piclare de variațiile cantității în funcție de acizi dicarboxilici și ale duratei piclării

#### Valorile temperaturilor de contractie obtinute pentru pieile ovine piclate

Temperatura de contractie a dermei pieilor ovine piclate poate fi considerata ca un indice de evaluare pentru gradul de afanare a tesutului. Valorile mai mici indică o eliminare efectivă a componentelor necolagenice. De obicei, o scădere de la 63 la 36°C este acceptată, dar valorile sub 40°C trebuie evitate, în scopul de a preveni un atac hidrolitic ireparabil asupra fibrelor de colagen. Scăderi exagerate ale temperaturii de contractie a dermei pot fi evitate utilizând materii grase protectoare, dar în studiu de față obiectivul este de a evidenția tendința și amplitudinea efectelor fizico-chimice induse de utilizarea amestecului de acizi dicarboxilici ca agent de piclare.

Pe baza semnului și a valorii coeficienților în modelul polinomial, efectele utilizării amestecului de acizi dicarboxilici în flota de piclare pot fi rezumate după cum urmează.

(1) – Factorul cu cea mai mare influență asupra valorii temperaturii de contractie a pieilor de ovine piclate este  $b_2 = -3,25$ . Aceasta indică faptul că prin creșterea cantității de amestec de acizi dicarboxilici în flota de piclare, temperatura de contractie va scădea

shrinkage temperature will decrease (the coefficient has a negative sign).

(2) – In the same way acts the third influential factor, the duration of pickling ( $b_3 = -0.75$ ). Its influence is smaller compared to the second factor.

(3) – The ratio  $b_2 / b_3$  indicates that a unit variation of the amount of dicarboxylic acids mixture is 4.33 stronger than a unit variation of pickling duration, in decreasing the dermis shrinkage temperature.

(4) – By increasing salt float density, the decreasing effect due to the other two influential factors may be reduced. It seems that float density may act as a regulation factor to control the pickling intensity.

(5) – The ratio  $b_2 / b_1$  indicates that, presumably, the decreasing effect of shrinkage temperature induced by a unit increase of dicarboxylic acids mixture, may be cancelled only by a 3.25 increase of salt float density. Such a ratio is not always feasible at technological level. This is why the most influential factor must be accurately controlled.

(6) – Comparing the perturbation effect of  $x_1$  (salt float density) and  $x_2$  (pickling duration) inobservance, it is obvious that it is most important to accurately control the initial salt float density. A unit deviation of the shrinkage temperature may be obtained by a 1.33 increase ( $b_1 / b_3$ ) of the pickling duration. In other words, a 1% positive deviation of float density may be corrected by an increase of the pickling duration with 1.33%.

(7) – Comparing the interactions effects of the influential factors, the strongest interaction appear between the amount of dicarboxylic acids mixture and the pickling duration ( $b_{23} = -3.25$ ). So, any unit increase of the pickling duration will accentuate by 3.25 the decreasing effect induced by the amount of dicarboxylic acids mixture on the shrinkage temperature.

(8) – The positive value of  $b_{12} = 0.5$  indicates that a unit increase of float density may be compensated by increasing with a half unit the amount of dicarboxylic acids mixture.

(9) – The salt float density and the pickling duration are related ( $b_{13} = +1.5$ ) and both act to limit and to slow down the shrinkage temperature induced

(coeficientul are semn negativ).

(2) – În același mod acționează și al treilea factor de influență, durata tratamentului ( $b_3 = -0,75$ ). Influența sa este mai mică în comparație cu al doilea factor.

(3) – Raportul  $b_2 / b_3$  indică faptul că o variație unitară a cantității de amestec de acizi dicarboxilici este de 4,33 ori mai puternică decât o variație unitară a duratei piclării, la scăderea temperaturii de contracție a dermei.

(4) – Prin creșterea densității flotei saline, efectul de scădere datorat celorlalți doi factori de influență poate fi redus. Se pare că densitatea flotei poate acționa ca un factor de reglementare pentru a controla intensitatea piclării.

(5) – Raportul  $b_2 / b_1$  indică faptul că efectul de scădere a temperaturii de contracție induse de o creștere unitară a amestecului de acizi dicarboxilici poate fi anulat doar de o creștere de 3,25 a densității flotei de sare. Un astfel de raport nu este întotdeauna fezabil la nivel tehnologic. Acesta este motivul pentru care factorul cel mai influent trebuie să fie controlat cu acuratețe.

(6) – Comparând efectul perturbator al  $x_1$  (densitatea flotei saline) și nerespectarea  $x_2$  (durata tratamentului), este evident că cel mai important lucru este de a controla cu precizie densitatea inițială a flotei saline. O abatere unitară a temperaturii de contracție poate fi obținută printr-o creștere de 1,33 ( $b_1 / b_3$ ) a duratei piclării. Cu alte cuvinte, o abatere de 1% în sens pozitiv a densității flotei poate fi corectată printr-o creștere a duratei tratamentului cu 1,33%.

(7) – Comparând efectele interacțiunilor dintre factorii de influență, cea mai puternică interacție apare între cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici și durata piclării ( $b_{23} = -3,25$ ). Așadar, orice creștere unitară a duratei piclării se va accentua cu 3,25 efectul scăderii induse de cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici asupra temperaturii de contracție.

(8) – Valoarea pozitivă a  $b_{12} = 0,5$  indică faptul că o creștere unitară a densității flotei poate fi compensată prin creșterea cu o jumătate de unitate a cantității de amestec de acizi dicarboxilici.

(9) – Densitatea flotei de sare și durata piclării sunt în relație ( $b_{13} = +1,5$ ) și ambele acționează pentru a limita și a încetini temperatura de contracție indusă de

by the amount of dicarboxylic acids mixture. When both factors deviate in the same direction, the effect of a unit modification of one of them will accentuate the effect of the other one by 1.5 (150%), in modifying the shrinkage temperature of the pickled dermis.

(10) – The triple interaction coefficient ( $b_{123} = -1$ ) is difficult to interpret, but it indicates that all three influential factors are correlated, and, on the whole, they act in the desired sense of diminishing the shrinkage temperature of the sheepskin dermis, by pickling using dicarboxylic acids mixture.

### The Final pH of the Pickling Float

When the chrome tanning of sheepskins is performed in the pickling float, the value of the pH at the end of pickling must be adjusted between 3.2 and 3.6, to avoid the precipitation of cationic chrome salts. At a lower pH in that range, the tanning agent diffusion is improved. At pH values near 3.5, the chrome salts reactivity increase significantly, and the danger of dermis contraction may appear. This is why, in order to use the pickling float as the float for tanning, without any correction using strong acids, the influential factors of the pickling process must be severely controlled.

By analyzing the  $y_2$  polynomial model, the following information regarding the variation of final pH of pickling float may be drawn.

(1) – During the pickling, the float acidity is decreasing (the pH value increase). In usual conditions, the value of pH at the end of the pickling using dicarboxylic acids mixture attains a mean value of 4.1 ( $b_0 = 4.08$ ). Such a value is not accepted at the start of chrome tanning.

(2) – The only influential factor that acts in the sense of pH decreasing in the pickling float is the amount of dicarboxylic acids mixture ( $b_2 = -0.3125$ ).

(3) – By increasing the pickling duration, the final pH of the float increases ( $b_3 = +0.0625$ ).

(4) – The ratio  $b_2 / b_3 (= 5.16)$  indicates that the pickling duration is five time weaker than the amount of dicarboxylic acids mixture, in increasing the pickling float final acidity (in decreasing the pH).

(5) – The amount of dicarboxylic acids mixture and the pickling duration are correlated factors ( $b_{23} = +0.1625$ ) and both act in an unfavourable way

cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici. Atunci când ambii factori se abat în aceeași direcție, efectul unei modificări unitare a unuia dintre aceștia va accentua cu 1,5 (150%) efectul celuilalt, în modificarea temperaturii de contracție a dermei piclate.

(10) – Coeficientul cu triplă interacție ( $b_{123} = -1$ ) este dificil de interpretat, dar indică faptul că cei trei factori de influență sunt corelați, și în ansamblu, aceștia acționează în sensul dorit al diminuării temperaturii de contracție a dermei pieilor ovine, prin piclare utilizând amestecul de acizi dicarboxilici.

### pH-ul final al flotei de piclare

Când se efectuează tăbăcirea cu crom a pieilor ovine în flota de piclare, valoarea pH-ului de la sfârșitul picării trebuie ajustată între 3,2 și 3,6, pentru a evita precipitarea sărurilor de crom cationice. La un pH mai mic în acest interval, răspândirea agentului de tăbăcire este îmbunătățită. La valori ale pH-ului aproape de 3,5, reactivitatea sărurilor de crom crește în mod semnificativ, și poate apărea pericolul unei contracții a dermei. De aceea, pentru a utiliza flota de piclare ca flotă de tăbăcire, fără nicio corecție folosind acizi puternici, factorii de influență ai procesului de piclare trebuie să fie controlați strict.

Prin analiza modelului polinomial  $y_2$ , pot fi deduse următoarele informații referitoare la variația pH-ului final al flotei de piclare.

(1) – În timpul picării, aciditatea flotei este în scădere (valoarea pH-ului crește). În condiții obișnuite, pH-ul la sfârșitul operațiunii de piclare, folosind amestec de acizi dicarboxilici, atinge o valoare medie de 4,1 ( $b_0 = 4,08$ ). O astfel de valoare nu este acceptată la începutul operațiunii de tăbăcire cu crom.

(2) – Singurul factor de influență care acționează în sensul scăderii pH-ului în flotă este cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici ( $b_2 = -0,3125$ ).

(3) – Prin creșterea duratei tratamentului, pH-ul final al flotei crește ( $b_3 = +0,0625$ ).

(4) – Raportul  $b_2 / b_3 (= 5,16)$  indică faptul că durata tratamentului este de cinci ori mai slabă decât cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici, la creșterea acidității finale a flotei de piclare (scăderea pH-ului).

(5) – Cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici și durata tratamentului sunt factori corelați ( $b_{23} = +0,1625$ ) și ambele acționează într-un mod nefavorabil

concerning the final pH of the pickling float.

(6) – The ratio  $b_{23} / b_2$  indicates that a unit increase of the pickling duration may diminish with 0.52 (52%) the positive effect of an unit increase of the amount of dicarboxylic acids mixture.

The information revealed by the two polynomial models is useful to guide the elaboration of the recipe and the procedure of the pickling technological operation. It is obvious that the coefficient values may be also used to design or to improve the automation of the sheepskin pickling using dicarboxylic acids.

## CONCLUSIONS

The use of a mixture of 60% glutaric acid, 20% adipic acid and 20% succinic acid to install pickling effects on sheepskins has been demonstrated to be favourable. Such a mixture acts positively to loosen and to clean up the dermis, due to the weak lyotropic effect of dicarboxylic acids. The pickling action may be correctly estimated and controlled by modifying the usual pickling parameters (the amount of pickling agents, the duration and the salt float density). The installed pickling effects may be measured by the shrinkage temperature of the sheepskin dermis. The pickled skins have all the expected characteristics, but the final pH in the pickling float may become inadequate for chrome tanning in the same float.

The study has revealed that the shrinkage temperature of the pickled sheepskins dermis decrease with 20 to 25C (from approximately 61C, to about 37C), when 2 to 4 g/L dicarboxylic acids mixture are used in the pickling bath. In a decreasing order series, the influential factors which dictate the pickling intensity are the following: the amount of dicarboxylic acids mixture, the initial density of the salt float and the pickling duration. The only factor that acts in reducing the effect of decreasing the shrinkage temperature is the float density. This fact may be correlated to the dehydration effect of the NaCl, which is able to reduce the lyotropic swelling of the collagenous structures.

în ceea ce privește pH-ul final al flotei de piclare.

(6) – Raportul  $b_{23} / b_2$  indică faptul că o creștere unitară a duratei tratamentului poate diminua cu 0,52 (52%) efectul pozitiv al unei creșteri unitare a valorii cantității amestecului de acizi dicarboxilici.

Informațiile date de cele două modele polinomiale sunt utile pentru elaborarea rețetei și a procedurii operațiunii tehnologice de piclare. Este evident că valorile parametrilor pot fi de asemenea folosite pentru a proiecta sau pentru a îmbunătăți automatizarea piclării pieilor de ovine cu ajutorul acizilor dicarboxilici.

## CONCLUZII

Utilizarea unui amestec de acid glutaric 60%, acid adipic 20% și acid succinic 20% pentru operațiunea de piclare asupra pieilor ovine s-a demonstrat a fi favorabilă. Un astfel de amestec acționează în mod pozitiv în scopul afânării și curățării dermei, datorită efectului liotropic slab al acizilor dicarboxilici. Acțiunea de piclare poate fi corect estimată și controlată prin modificarea parametrilor obișnuiți (cantitatea de agenți de piclare, durata și densitatea flotei saline). Efectele de piclare pot fi măsurate prin temperatura de contracție a dermei pielii ovine. Pieile piclate au toate caracteristicile necesare, dar pH-ul final din flota de piclare poate fi necorespunzător pentru tăbăcirea cu crom în aceeași flotă.

Studiul a relevat faptul că temperatura de contracție a pieilor ovine piclate scade cu 20-25C (de la aproximativ 61C la 37C), când se folosesc 2-4 g/L amestec de acizi dicarboxilici în flota de piclare. Într-o serie descrescătoare, factorii de influență care dictează intensitatea piclării sunt următorii: cantitatea de amestec de acizi dicarboxilici, densitatea inițială a flotei saline și durata tratamentului. Singurul factor care acționează în vederea reducerii efectului de scădere a temperaturii de contracție este densitatea flotei. Acest fapt poate fi corelat cu efectul de deshidratare a NaCl, care este capabil să reducă umflarea liotropică a structurilor colagenice.

### Acknowledgements

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

### Mulțumiri

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

## REFERENCES

1. Box, G.E.P., Draper, N.R., Response Surfaces, Mixtures and Ridge Analyses, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2007**, 92-118.
2. Verschueren, G.M., Excel 2007 for Scientists and Engineers, 2<sup>nd</sup> Edition, Holy Macro Books, Uniontown, Ohio, **2008**, 138-144, 167-170, 242-247.
3. Deming, S.N., Morgan, S.L., Experimental Design. A Chemometric Approach, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, **1987**, 87-100, 135-156, 181-221.